N° D'ORDRE : AO 6536

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

(D'AIX - MARSEILLE I)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-MARIE DONNINI

Etude de quelques propriétés optiques et électro-optiques de cristaux aromatiques

Soutenue le 26 Janvier 1972, devant la Commission d'Examen :

Jury	MM.	P. ROUARD	Président
		P. PESTEIL	Examinateurs
		A. JULG	
		R. GARRON	

- 1972 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0005

N° D'ORDRE : A.O. 6536

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

(D'AIX - MARSEILLE I)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-MARIE DONNINI

Etude de quelques propriétés optiques et électro-optiques de cristaux aromatiques

---

Soutenue le 1972, devant la Commission d'Examen :

Jury { MM. P. ROUARD Président ; P. PESTEIL, A. JULG, R. GARRON Examinateurs }

- 1972 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

U.E.R. SCIENTIFIQUE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

MM.	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	JM. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la Physique
	J. METZGER	Chimie
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXY (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	ML. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques

MM.	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	JM. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVÉ	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	JC. TRAYNARD	Chimie Industrielle
	C. CLARION (Melle)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	JC. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	JP. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la Physique
	R. CHANDEBOIS (Melle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Melle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANÉ	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Melle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique
	JP. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Melle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	M. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	JP. BELAICH	Microbiologie
	P. NEVILLE	Biologie végétale
	JP. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques
	G. FARDOUX	Chargé d'enseignement - Mathématiques
	B. MORIN	Chargé d'enseignement - Mathématiques
	B. BALLET	Chargé d'enseignement - Mathématiques (Avignon)

§§§

A Monsieur le Professeur PESTEIL

A mes Parents

Les recherches présentées ici ont été effectuées au Laboratoire de Physique MP1 de la Faculté des Sciences de Marseille, St.Charles, dirigé par M. le Professeur P. PESTEIL.

Je tiens à exprimer ici ma respectueuse reconnaissance à M. Le Professeur P. PESTEIL qui m'a accueilli dans son Laboratoire et fourni le sujet du présent travail. Ce sont les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués pendant les années passées au Laboratoire ainsi que l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches qui m'ont permis de mener ma tâche, je l'espère, à bien. J'ai ainsi pu apprendre à utiliser l'observation et l'analyse attentive du fait expérimental.

Je remercie d'autre part, M. le Professeur A. KASTLER, prix Nobel de Physique, qui a bien voulu présenter mes comptes rendus à l'Académie des Sciences.

Je remercie M. Le Doyen P. ROUARD, Membre de l'Institut, qui a bien voulu assurer la présidence de mon jury de soutenance, ainsi que Messieurs les Professeurs A. JULG et R. GARRON pour leur participation à ce jury.

Enfin, j'ai été sensible au dévouement et à la cordialité du personnel technique du Laboratoire et plus particulièrement à l'aide que m'ont apportée MM. F. ABETINO et J.P. DANOY; je tiens à leur exprimer mes remerciements.

§§§

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION Pages

PREMIERE PARTIE

L'EXCITON DE WANNIER DANS LES CRISTAUX AROMATIQUES

Chapitre I. L'EXCITON DE WANNIER ET LES SPECTRES QUASI-HYDROGENOIDES 1

A. LES SPECTRES QUASI-HYDROGENOIDES DES CRISTAUX COVALENTS..... 1

B. LE MODELE D'EXCITON DE WANNIER 2

C. L'IDEE D'EXCITON DE WANNIER DANS LES CRISTAUX AROMATIQUES 5

Chapitre II. LES DONNEES DES SPECTRES OPTIQUES POUR DIVERS CRISTAUX AROMATIQUES DANS L'HYPOTHESE DE L'EXCITON DE WANNIER ... 7

A. GENERALITES 7

B. LES VALEURS DE CONSTANTES DE WANNIER 8

Chapitre III. LA RELATION ENTRE LES CONSTANTES DE WANNIER 10

A. GENERALITES 10

B. LA RELATION : UNE DONNEE EXPERIMENTALE 11

C. DISCUSSION 12

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE 13

DEUXIEME PARTIE

LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Pages

Chapitre I. LES SOURCES LUMINEUSES, L'OPTIQUE 15

A. LES SOURCES LUMINEUSES..... 15

B. OPTIQUE. MONOCHROMATEURS. FILTRES..... 16

I. L'optique

II. Monochromateurs et filtres

Chapitre II. LES DISPOSITIFS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES..... 18

A. LE MATERIEL 18

B. LES CELLULES 19

I. La cellule type. Disposition des cristaux

II. Les contacts

C. LE MONTAGE GENERAL DE PRINCIPE..... 20

Chapitre III. LE SYSTEME DE PROJECTION SOUS VIDE 21

A. GENERALITES 21

B. DESCRIPTION DU DISPOSITIF 21

C. FONCTIONNEMENT 23

Chapitre IV. LA MESURE DES ENERGIES D'ACTIVATION 24

A. DESCRIPTION DU DISPOSITIF 24

B. FONCTIONNEMENT 24

Chapitre V. LE DISPOSITIF D'ETUDE DE FLUORESCENCE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE 26

A. GENERALITES 26

B. LES DISPOSITIFS. FONCTIONNEMENT..... 26

Chapitre VI. LES CRISTAUX UTILISES 28

A. OBTENTION DES CRISTAUX 28

I. Monocristaux

II.Lames polycristallines

B. LE PROBLEME DE LA PURETE..... 29

TROISIEME PARTIE
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pages

Chapitre I. LES BANDES DE CONDUCTIVITE (B.C.) 30

A. DETERMINATION DE LA POSITION DES B.C. PAR UN PROCEDE DE PHOTOEMISSION 31

I. Le modèle

1°) Le modèle et ses conséquences
2°) Le principe des mesures

II. Résultats

1°) Cas des métaux alcalins et alcalino-terreux
2°) Cas de l'or

III. Discussion

IV. Conclusion

B. DETERMINATION DE LA POSITION DES B.C. PAR L'ETUDE DE CRISTAUX DOPES 39

I. Le modèle

1°) Le modèle et le principe des mesures
2°) Discussion du modèle

II. Mesures et résultats

III. Discussion. Conclusion

C. CONCLUSION DU CHAPITRE I 46

Chapitre II. LES ENERGIES D'ACTIVATION DES PHOTOCOURANTS DES CRISTAUX PURS ET LES ENERGIES DE LIAISON DES EXCITONS 48

A. MESURES ET RESULTATS 48
B. DISCUSSION 49

Chapitre III. QUELQUES AUTRES FAITS EXPERIMENTAUX 53

A. EXPERIENCES DE POLARISATION 53

I. Généralités
II. Mesures et résultats

1°) Influence de la tension
2°) Influence de la température
3°) Influence du domaine spectral d'excitation

Pages

III. Interprétation

1°) L'ionisation des paires électron-trou (paires e-t)
2°) L'interprétation des résultats expérimentaux

IV. Conclusion

B. LES COURBES DE REPONSE SPECTRALE DE PHOTOCONDUCTIVITE..... 62

I. L'anthracène : mesures et résultats
II. L'interprétation
III. Les autres cristaux
IV. Conclusion

C. LA FLUORESCENCE DU NAPHTACENE. EFFET MAGNETIQUE..... 67

I. Les résultats expérimentaux
II. L'interprétation

CONCLUSION 72

ANNEXE 74

BIBLIOGRAPHIE 77

§§§

INTRODUCTION

L'étude des spectres optiques est un moyen qui permet d'atteindre la structure des niveaux énergétiques des solides. C'est précisément l'étude des spectres d'absorption qui a confirmé les modèles décrivant des états d'excitation localisés capable de se propager dans le solide (excitons).

L'un de ces modèles, celui de Frenkel-Davidov est jusqu'à présent le plus utilisé pour interpréter les propriétés optiques des cristaux aromatiques, mais il convient peu à l'explication des phénomènes électro-optiques.

Un autre modèle, (celui de Wannier) utilisé conjointement avec la théorie des bandes, est par contre très utilisé pour rendre compte des propriétés des semi-conducteurs habituels.

Le présent mémoire fait suite à des travaux antérieurs où le modèle d'exciton de Wannier a aussi été proposé pour expliquer les propriétés optiques des cristaux organiques.

Ces travaux concernant surtout les propriétés optiques des cristaux, nous essayons ici de voir comment le modèle de Wannier permet d'interpréter les propriétés électro-optiques de ces cristaux.

PREMIERE PARTIE

L'EXCITON DE WANNIER DANS LES CRISTAUX AROMATIQUES

CHAPITRE I

L'EXCITON DE WANNIER ET LES SPECTRES QUASIHYDROGENOÏDES

A. LES SPECTRES QUASIHYDROGENOÏDES DES CRISTAUX COVALENTS

Les raies du début des spectres d'absorption de divers cristaux covalents ou partiellement ioniques ont pu être classées suivant des lois qui, du fait de leur ressemblance avec la loi de classement des raies du spectre de l'atome d'hydrogène, ont fait attribuer à ces spectres le qualificatif de quasihydrogénoïdes.

C'est ainsi que, pour de tels cristaux, les nombres d'onde ν' des premières raies d'absorption sont donnés par des relations de la forme :

$$(1) \quad \nu' = A - \frac{B}{n^2}$$

où n est un entier positif, A et B deux constantes (que l'on exprime généralement en cm^{-1} ou en eV) qui dépendent de la nature du cristal. Ces constantes A et B sont, bien entendu, ajustées de façon que la formule (1) donne le plus grand nombre des raies observées sur le spectre du cristal.

L'accord des formules quasihydrogénoïdes avec l'expérience n'est cependant pas parfait. Pour Cu_2O /1/, /2/, /3/, /4/ par exemple, où l'on a observé deux séries :

$$\nu' = 2{,}1726 - 0{,}0968/n^2 \text{ eV}$$

et

$$\nu' = 2{,}3058 - 0{,}1540/n^2 \text{ eV}$$

seuls apparaissent dans la première les niveaux n = 2, 3, 4, 5, 6 et ∞ et n = 2, 3, 4 dans la seconde. Les niveaux n = 1 dans les deux séries sont faibles et déplacés par rapport aux valeurs prédites par les formules ci-dessus /5/.

NIKITINE & Coll. /6/ ont pu interpréter quatre raies du spectre de PbI_2 au moyen de la formule :

$$\nu' = 2,5677 - 0,1418/n^2 \text{ eV}$$

Le niveau $n = 1$ étant toujours déplacé par rapport à ce que prévoit la formule.

Il est inutile de multiplier ici de tels exemples : ils montreraient tous la validité et les limites des formules du type (1).

Pour l'instant, nous avons présenté les formules quasihydrogénoïdes comme purement induites par l'expérience et, en somme, de façon semblable aux formules empiriques du type formules de Balmer qui classent les raies du spectre de l'atome d'hydrogène. Cette parenté va d'ailleurs se prolonger au moins partiellement dans une image simplifiée du modèle d'exciton de Wannier dont nous allons maintenant parler.

B. LE MODELE D'EXCITON DE WANNIER /7/

Si l'on admet que, dans les cristaux dont nous avons parlé plus haut :

a) un électron et un trou peuvent être considérés comme peu liés et peuvent se trouver séparés de plusieurs fois la distance moléculaire,

b) du point de vue dynamique, le seul effet de la périodicité du réseau est de donner à ces particules des masses qui sont des masses effectives (que nous pourrons par exemple supposer isotropes) m_e^* et m_t^*,

c) la seule interaction entre électron et trou est l'attraction électrostatique qui se fait suivant la loi de Coulomb (i.e avec un potentiel $V = e/\varepsilon r_{et}$, r_{et} étant la distance électron-trou, ε la permittivité du milieu),

dans ces conditions l'énergie cinétique d'un ensemble électron-trou est :

$$p_e^2/2m_e^* + p_t^2/2m_t^*$$

avec :

p_e et p_t : respectivement quantité de mouvement de l'électron et du trou.

On obtient alors l'hamiltonien du système par les transpositions habituelles :

$p_e \longrightarrow j\hbar \nabla_e$ et $p_t \longrightarrow j\hbar \nabla_t$

Soit :

$$(2)\quad H = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_t^2}{2m_t^*} - \frac{e^2}{\varepsilon r_{et}} + C$$

C'est l'hamiltonien d'un atome hydrogénoïde pour lequel la masse M du noyau est m_t^*, la masse de l'électron est remplacée par sa masse effective m_e^* et le nombre de charge Z du noyau par $1/\varepsilon$. On connaît les solutions de l'équation de Schrödinger correspondant à cet hamiltonien et en particulier les valeurs propres qui sont données par :

$$(3)\quad E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2 \varepsilon^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_t^*)} + \text{Cte}$$

avec :

$\mu = m_e^* m_t^* / m_e^* + m_t^*$, K : vecteur d'onde du centre de gravité de la paire électron-trou.

Ces valeurs propres sont obtenues par la substitution :

$Z \longrightarrow 1/\varepsilon$

$M \longrightarrow m_t^*$

$m \longrightarrow m_e^*$

dans celles de l'atome d'hydrogène.

R étant la constante de Rydberg ($R = me^4/2h$), on peut écrire :

$$(4)\quad E_n = -\frac{\mu/m}{\varepsilon^2}\,\frac{R}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_t^*)} + \text{Cte}$$

En poursuivant l'analogie avec l'atome d'hydrogène, ce qui est possible vu la grossièreté du modèle et les hypothèses simplificatrices, on peut définir des "rayons excitoniques" qui s'exprimeront en fonction du rayon de Bohr a_o du niveau $n = 1$ de l'atome d'hydrogène par :

$$(5)\quad r_n = \frac{\varepsilon}{\mu} a_o n^2$$

Toujours en poursuivant cette analogie, le niveau $n = \infty$ qui correspond à l'ionisation de l'atome d'hydrogène correspondra, dans le cristal, à un électron libéré de l'action électrostatique du trou, c'est-à-dire à un électron libre dans la bande de conduction. La valeur $n = \infty$ donnera donc par la formule (4) une énergie E_∞ qui fixe le gap* E_G du cristal. Si on repère les énergies par rapport à la bande de valence et si on néglige l'énergie cinétique de la paire électron-trou, la formule (4) donne alors pour $n = \infty$:

$$E_\infty = E_G = \text{Cte}$$

ce qui détermine la constante. D'où, en négligeant toujours l'énergie cinétique de la paire électron-trou, les valeurs propres de l'hamiltonien repérées par rapport à la bande de valence pourront s'écrire :

$$(6) \quad E_n = E_G - \frac{\mu/n}{\varepsilon} \frac{R}{n^2}$$

Les résultats que nous venons de donner ont été obtenus de façon peu rigoureuse. On trouvera dans "Theory of excitons" de KNOX /8/ un traitement plus complet de ce problème des excitons dans les cristaux. Le calcul qui fait intervenir tous les états énergétiques du cristal indique bien comment, dans le cas des faibles liaisons électron-trou, on obtient le modèle de Wannier et les valeurs propres indiquées ci-dessus.

En résumé, le modèle envisagé plus haut d'interaction électron-trou dans le cristal permet de rendre compte de la forme quasihydrogénoïde des spectres, il conduit à ce que l'on appelle généralement l'exciton de Wannier dont nous avons essayé de montrer diverses analogies avec l'atome d'hydrogène.

Tout ce qui précède permet, dans le cadre du modèle d'exciton de Wannier, de donner un sens aux constantes A et B des formules empiriques du type (1). A est ainsi le gap du cristal, la valeur de B est donnée par :

---

* Nous utiliserons systématiquement par la suite le mot "gap" pour "largeur de la bande interdite".

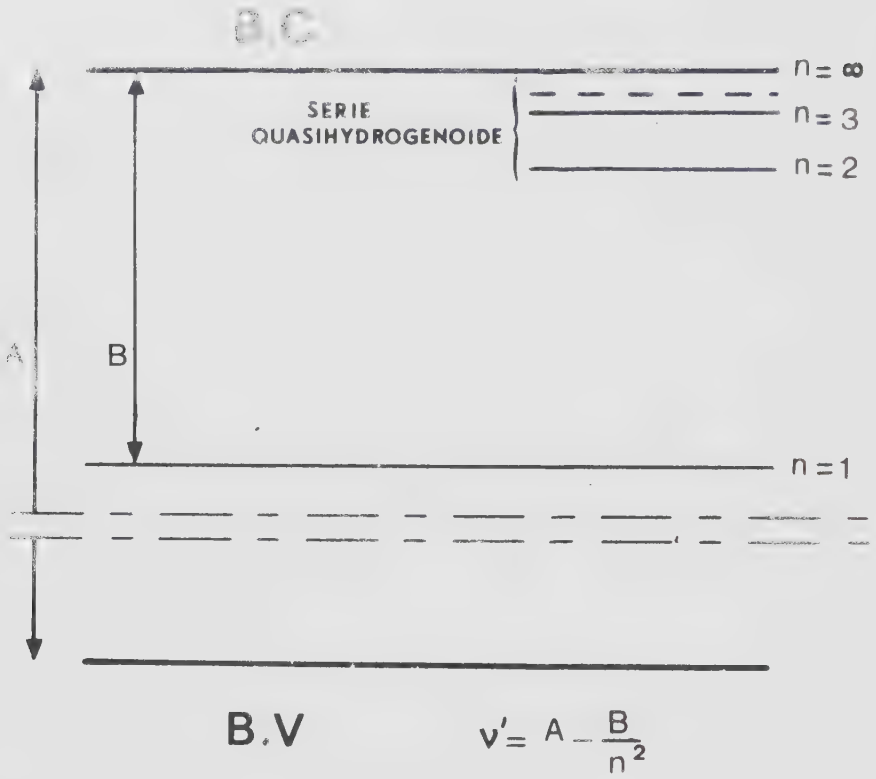


Figure 1 : Disposition énergétique des niveaux cristallins suivant le modèle d'exciton de Wannier

(7) $B = R \frac{\mu}{\varepsilon^2 m}$

Dans la formule (7) la permittivité diélectrique à utiliser est la permittivité statique. Nous renvoyons à ce propos à une discussion de KNOX /8/.

D'autre part, il ne faut pas oublier que les résultats obtenus le sont dans des hypothèses précises, ce qui explique les écarts parfois observés entre les données expérimentales et les prévisions des formules quasihydrogénoïdes. Le schéma énergétique de la figure 1 donne une idée de la répartition des niveaux d'énergie dans un cristal si l'on admet le modèle d'exciton de Wannier.

C. L'IDEE D'EXCITON DE WANNIER DANS LES CRISTAUX AROMATIQUES

Nous l'avons vu plus haut, le modèle d'exciton de Wannier rend compte de l'aspect quasihydrogénoïde des spectres et, si un tel exciton n'est pas la seule origine possible de spectres hydrogénoïdes, il est logique de penser au modèle de Wannier chaque fois que l'expérience fournit de tels spectres et d'essayer par la suite de confirmer la nature excitonique des niveaux observés.

PESTEIL a adopté cette démarche en ce qui concerne les spectres d'absorption des cristaux aromatiques. En effet alors qu'il était coutume d'interpréter les spectres de ces cristaux à partir des spectres moléculaires par des dédoublements des raies d'absorption (effet de couplage entre molécules voisines) au moyen du modèle de l'exciton de Frenkel-Davidov, en 1961 PESTEIL /9/ tenta d'interpréter les spectres des cristaux de benzène, de naphtalène de phénanthrène (ainsi que de leurs homologues deutérés) au moyen du modèle de Wannier.

Sans nous étendre sur le modèle de Frenkel-Davidov /10/ /11/, disons que la différence avec le modèle de Wannier provient surtout des hypothèses faites sur la nature des liaisons entre molécules voisines. Le modèle de Frenkel-Davidov est celui des faibles actions intermoléculaires (considérées alors comme des perturbations) et des fortes liaisons des électrons excités; le modèle de Wannier s'applique au contraire dans des cristaux où les liaisons intermoléculaires sont fortes et où l'électron peut être séparé du trou correspondant de plusieurs distances moléculaires. Les deux modèles sont ainsi souvent considérés comme des formes limites obtenues par approximation.

Le point de départ de PESTEIL a été avant tout expérimental. Il a constaté que les transitions électroniques des cristaux aromatiques comportaient beaucoup plus de raies que n'en prévoit la théorie de Davidov (où une transition électronique moléculaire est éclatée au maximum en α composantes si α est le nombre de molécules dans la cellule cristalline élémentaire). Dans la théorie de Davidov, ces raies supplémentaires sont interprétées comme des librations.

PESTEIL a alors essayé de classer les raies d'absorption du début des spectres suivant des formules quasihydrogénoïdes du type (1). Cela consistait à rechercher deux constantes A et B qui rendaient compte du plus grand nombre des raies observées sur les spectres optiques. Effectivement de tels classements ont été possibles. Pour les corps dont nous parlons (benzène, naphtalène et phénanthrène), les niveaux n = 1,2 sont absents, les niveaux n = 3 ou 4 sont dédoublés symétriquement par rapport aux niveaux calculés à l'aide des formules quasihydrogénoïdes.

Malgré les réserves signalées dans ce premier article sur la question /9/ (effets possibles d'impuretés, défauts de réseau...), PESTEIL puis BENARROCHE ont porté leur attention sur les spectres de divers cristaux aromatiques afin de voir si une généralisation de ces classements en séries hydrogénoïdes était possible, laissant supposer que le modèle de Wannier pouvait décrire l'allure des spectres. (Il est d'ailleurs bon de signaler maintenant que dans le cas de cristaux non covalents comme ceux des gaz rares, l'exciton de Wannier a pu donner des résultats assez satisfaisants /12/ /13/).

Dans le chapitre qui suit, nous donnons les résultats ainsi obtenus par PESTEIL et BENARROCHE.

§ § §

CHAPITRE II

LES DONNEES DES SPECTRES OPTIQUES POUR DIVERS CRISTAUX ORGANIQUES DANS L'HYPOTHESE DE L'EXCITON DE WANNIER.

A. GENERALITES

L'étude du benzène, du naphtalène et du phénanthrène ayant été encourageante, PESTEIL et BENARROCHE ont donc pris comme hypothèse de travail celle de l'exciton de Wannier et étudié sous ce jour les spectres d'une série de cristaux aromatiques. Ils se sont intéressés à des transitions optiques cristallines provenant de transitions moléculaires soit de type π--π dans les cas des hydrocarbures aromatiques, soit souvent de type n--π dans les cas de composés contenant des hétéroatomes. Dans un cas, les transitions étudiées sont singulet-singulet, dans l'autre singulet-triplet; ce qui suit est valable pour les deux sortes de transitions. Pour tous les cristaux étudiés, compte tenu des particularités que nous signalons plus bas, les raies d'absorption du début des spectres ont pu être classées suivant des formules du type (1).

$$\nu' = A - B/n^2$$

Nous pouvons dégager maintenant quelques remarques générales qui ressortent des travaux de PESTEIL et BENARROCHE dont nous donnons les références dans le tableau I (au B. du présent chapitre).

Tout d'abord, les constantes A et B des formules quasihydrogénoïdes sont caractéristiques de chaque cristal; nous les appellerons par la suite les constantes de Wannier du cristal.

Les énergies correspondant aux constantes A sont toujours voisines de celles des transitions moléculaires qui correspondent aux transitions cristallines envisagées, compte tenu de l'effet bathochrome lorsque l'on passe des spectres moléculaires aux spectres cristallins. Enfin, parmi les niveaux prévus par les formules hydrogénoïdes, les niveaux de nombre quantique principal n = 1 ou 2 ne sont pas observés sur les spectres d'absorption optique des lames fines (ceci est analogue au fait que dans les cristaux covalents les niveaux n = 1 sont très faibles ou même absents), les niveaux n = 2 ou 3

sont souvent éclatés en plusieurs composantes et cela symétriquement par rapport aux niveaux prévus par les formules; le niveau $n = \infty$ n'apparaît pas lorsque la transition moléculaire correspondante est interdite (comme par exemple dans le cas du benzène). Nous pouvons signaler que les écarts par rapport aux prévisions des formules hydrogénoïdes sont compréhensibles en ce qui concerne les niveaux de nombre quantique principal n peu élevé: les "rayons excitoniques" correspondant à ces états sont alors faibles (Cf. formule (5)), la distance électron-trou est alors faible et les hypothèses qui ont conduit au modèle de Wannier ne sont plus satisfaites.

B. LES VALEURS DES CONSTANTES DE WANNIER

La vérification même du caractère quasihydrogénoïde des spectres d'absorption optique fournit pour chaque corps les deux constantes de Wannier A et B. Nous donnons les valeurs de celles-ci en cm^{-1} et en eV dans le tableau I (les références des travaux correspondants sont indiquées sur ce même tableau). Nous avons ajouté aux données des spectres optiques, les deux constantes de Wannier de l'anthracène que nous avons obtenues par un autre procédé. En effet, même aux basses températures le spectre d'absorption de ce corps n'est pas résolu en raies fines ce qui empêche tout classement suivant une formule hydrogénoïde. Les valeurs que nous proposons pour ce cristal sont les valeurs qui sont en accord avec des mesures de photoconductivité dont nous parlerons dans la troisième partie, Chapitre III, B. Les déterminations fournies par la spectroscopie sont évidemment beaucoup plus précises.

§§§

Substance	n° sur la courbe **	A		B		Références
		cm^{-1}	eV	cm^{-1}	eV	
Fluorobenzène	1	38383	4,74	2577	0,32	14
Benzène	2	38002	4,7	3222	0,40	15
* p-Dichlorobenzène	3	36648	4,58	3620	0,45	16
* p-Dibromobenzène	4	36308	4,53	2844	0,35	16
Hexaméthylbenzène	5	35327	4,35	3057	0,37	15
Fluorène	6	33141	4,08	3502	0,43	15
* Hexachlorobenzène	7	32945	4,05	4236	0,52	16
Naphtalène	8	31980	3,94	3816	0,47	9
2-6 Diméthylnaphtalène	9	31256	3,86	4200	0,52	15
Phénanthrène	10	28738	3,58	3563	0,74	9
p-Dibromobenzène	(T S)11	28489	3,52	1814	0,22	17
Pyrazine	12	27134	3,35	7958	0,98	18
Phénazine	13	23537	2,9	9075	1,12	19
p-Benzoquinone	14	21271	2,63	9100	1,122	20
Anthracène	15	25500	3,15	8000	0,99	21

* Les spectres de ces cristaux ont été étudiés après connaissance de la courbe B = f(A) donnée sur la figure 2.

** Voir figure 2.

TABLEAU I

CHAPITRE III

LA RELATION ENTRE LES CONSTANTES DE WANNIER

A. GENERALITES

Au point où nous en sommes maintenant nous disposons d'un ensemble de résultats fournis par l'étude des spectres optiques dans l'hypothèse de l'existence de l'exciton de Wannier dans les cristaux aromatiques. Pour l'instant le seul indice en faveur de cette hypothèse est la structure des spectres. Comme l'a signalé BENARROCHE dans son travail de Thèse /15/, il serait bon par exemple, pour confirmer cette hypothèse de vérifier la nature excitonique des raies classées ou bien de trouver d'autres faits expérimentaux en accord avec le modèle envisagé.

BENARROCHE a d'ailleurs déjà entrepris cette démarche. Par de délicates études de photoélectricité externe il est arrivé à observer un maximum d'émission dans la région où la formule hydrogénoïde de l'hexaméthylbenzène prévoit le niveau $n = 1$ qui n'est pas observé sur les spectres d'absorption optique. D'autre part, l'étude de l'influence de la température sur la forme et la largeur des raies d'absorption du 2-6 Diméthylnaphtalène /22/ lui a permis de vérifier que l'expérience confirme les résultats de la théorie faite par TOYOZAWA /23/ pour l'exciton de Wannier.

On peut donc schématiser l'idée générale qui régit le présent travail :

Spectres optiques ⟶ idée d'exciton de Wannier dans les cristaux aromatiques (hypothèse de travail) ⟶

⟶ idée de recherche en vue de confirmer le modèle (étude d'un ensemble de faits expérimentaux) ⟶

⟶ éventuellement confirmation du modèle.

Avant d'envisager de nouvelles expériences destinées à vérifier le modèle, nous allons réexaminer, au préalable, les résultats de l'optique et entamer une première discussion.

La première objection que l'on peut faire aux classements hydrogé-

noïdes est qu'ils peuvent être le fait du hasard. D'autre part, des impuretés, des défauts de réseau peuvent donner naissance à des raies nouvelles (en somme extrinsèque à un cristal parfait), qui seraient utilisées dans les classements. Comme nous allons le voir maintenant, une relation générale semble se dégager entre les constantes A et B; elle montre une évolution régulière lorsque l'on passe d'un cristal à un autre et par là même exclut le fait que chaque série hydrogénoïde pour chaque corps soit due à telle impureté ou tel défaut propre à chaque cristal. A priori, il est en effet difficile de penser que des phénomènes parasites puissent conduire à une propriété commune à tous les cristaux étudiés.

B. LA RELATION ENTRE LES CONSTANTES DE WANNIER : UNE DONNEE EXPERIMENTALE

Ayant les 15 couples de constantes de Wannier correspondant aux 15 cristaux étudiés par PESTEIL et BENARROCHE (voir Tableau I), nous avons tracé un graphe (Figure 2) en portant en abscisse les constantes A de chaque corps et en ordonnée les constantes B /24/. Alors que l'on pourrait s'attendre (et cela même dans l'hypothèse d'exciton de Wannier) à ce que les divers points (A,B) se disposent de façon aléatoire, on constate que (aux exceptions près des points fournis par les spectres du phénanthrène et du p-dibromobenzène), les points se répartissent sur une courbe régulière.(Nous avons porté sur cette courbe les constantes de l'anthracène compte tenu de l'imprécision de leur détermination (Cf. IIIème Partie, Chapitre III, B).

La régularité de cette courbe établit un lien entre tous les corps étudiés qui sont, rappelons-le, assez voisins les uns des autres. Les cas du phénanthrène et du p-dibromobenzène ont été réétudiés par PESTEIL /24/. Il lui a été possible de réinterpréter les spectres en attribuant les constantes $A = 29\ 016\ cm^{-1}$ et $B = 6\ 066\ cm^{-1}$ au phénanthrène et $A = 28\ 538\ cm^{-1}$ et $B = 6\ 220$ au p-dibromobenzène. Les nouveaux points ainsi obtenus se situent alors sur la courbe donnée à la figure 2.

En résumé, la courbe de la figure 2 peut donc être considérée comme une donnée expérimentale qui confirme les classements des spectres optiques mais aussi on peut penser que son existence doit être la manifestation d'une propriété commune à tous les cristaux étudiés et cela pose un nouveau problème: celui de son interprétation.

C. DISCUSSION

La théorie donne : $B = \frac{R}{\varepsilon^2} \frac{\mu}{m}$ (relation 7), mais a priori elle ne prévoit aucune relation entre les constantes A et B. Dire qu'il existe une relation B = f(A) pour les corps étudiés, c'est dire que la donnée de la constante A fixe la valeur du rapport μ/ε^2.

Nous avons aussi porté sur la figure 2, chaque fois que possible, les quantités $\varepsilon^2 B$ qui sont proportionnelles aux masses effectives réduites μ des excitons. Pour ce faire, nous avons utilisé les valeurs des permittivités relatives statiques ε que nous avons prises dans les tables de constantes /25/. Il semble qu'il y ait dans ce cas aussi une évolution régulière lorsque l'on passe d'un cristal à un autre, malgré le faible nombre de points dont nous disposons. Le problème se pose alors de savoir si la donnée de A fixe la valeur du rapport μ/ε^2 ou bien celle des masses effectives réduites des excitons. Dans ce dernier cas la régularité de la courbe B=f(A) serait due au fait que les permittivités varient assez régulièrement lorsque l'on passe d'un cristal à un autre. Toujours dans ce cas, on aboutit donc à la conclusion que la donnée du gap des cristaux étudiés détermine les masses effectives des excitons. Si l'on se souvient que ces masses effectives sont reliées aux masses effectives des électrons et des trous m_e^* et m_t^* (relation 3) qui caractérisent les courbures des bandes de conduction et de valence, ce qui précède implique que l'écartement des bandes de conductivité et de valence intervient sur les courbures de ces mêmes bandes. Nous n'avons pu aller plus loin en ce qui concerne une vérification expérimentale de cette hypothèse; dans ce but, il serait intéressant de pouvoir mesurer directement les masses effectives des électrons et des trous dans les cristaux et de calculer ensuite les masses effectives réduites μ des excitons.

De toute façon, l'existence même de la courbe B = f(A) (qu'il existe une relation entre A et μ/ε^2 ou A et μ), montre que les classements des spectres optiques ne sont pas le fruit du hasard mais sont bien reliés par un phénomène commun qui, par la nature de ces classements (série quasihydrogénoïdes), semble bien être l'existence d'excitons de Wannier.

Pour terminer, il est bon de noter que l'existence d'une relation entre les constantes A (les gaps des cristaux) et les énergies de liaisons des excitons (les constantes B) a été envisagée par ZIMMERMANN /26/ qui s'intéressait surtout à l'influence des constantes diélectriques. La forme de la courbe théorique qu'il obtient ainsi est cependant différente de la nôtre.

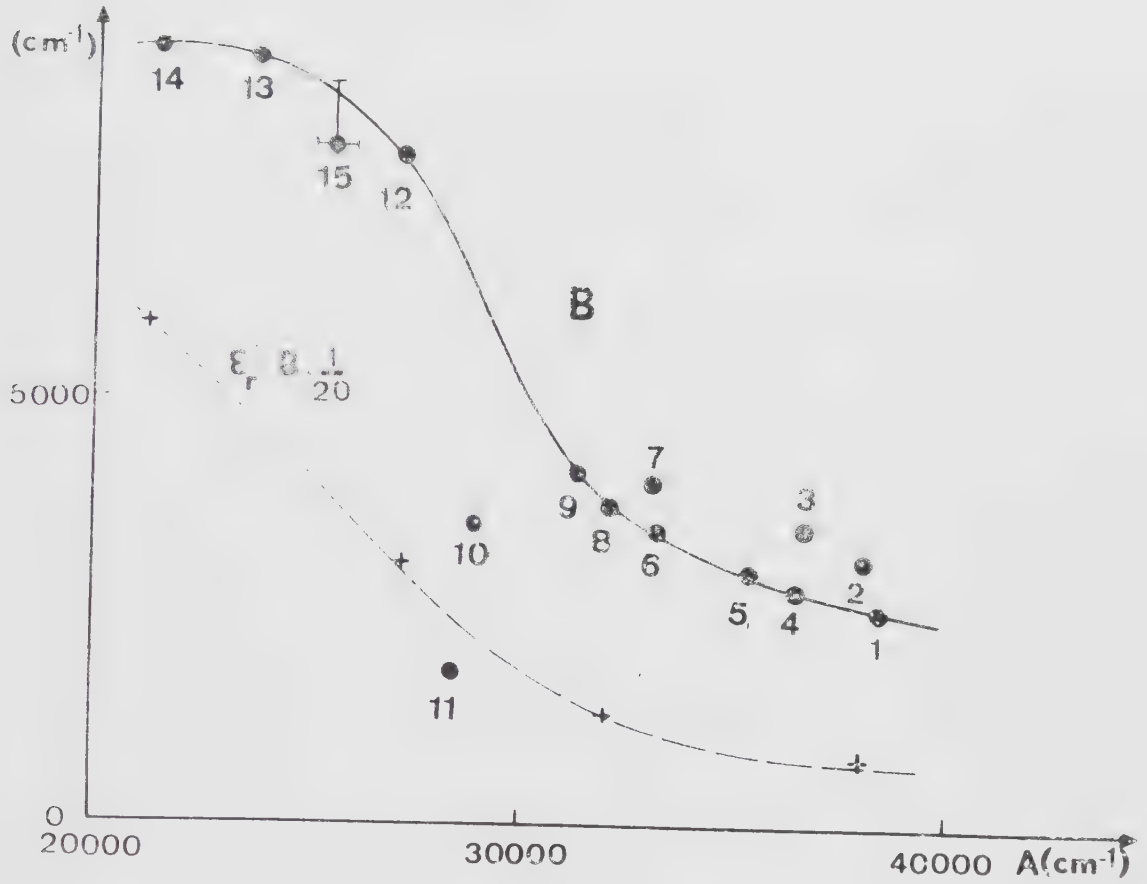


Figure 2

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Nous avons rappelé, dans cette première partie, diverses données expérimentales concernant les classements des raies d'absorption des spectres optiques des cristaux aromatiques en séries quasihydrogénoïdes. La possibilité de ces classements a suggéré l'hypothèse d'exciton de Wannier dans ces cristaux qu'une relation entre les constantes de Wannier semble déjà confirmer.

D'autre part, le modèle de Wannier étant alors pris comme une hypothèse de travail et compte tenu des résultats déjà signalés, il est possible de faire des prévisions dont les confirmations expérimentales seront des confirmations du modèle choisi.

Trois points essentiels sont à dégager dans cette optique :

1°) La position des bandes de conductivité

Nous avons vu, plus haut, que les constantes A fixent les gaps des cristaux et par conséquent la position des bandes de conductivité. Or, les constantes A sont toujours voisines de l'énergie d'une transition moléculaire. Par conséquent le modèle de Wannier et les résultats déjà obtenus par l'étude des spectres optiques laissent prévoir que les bandes de conductivité des cristaux doivent se trouver au voisinage de ce qui était les niveaux électroniques de molécules avant la construction du cristal.

2°) La liaison des excitons

Les constantes B caractérisent la liaison de l'électron et du trou constituant un exciton; ces quantités pourront être atteintes par des études de photoconductivité si l'on admet que les excitons interviennent dans les processus de création des porteurs de charge.

3°) La présence de niveaux d'énergie au-dessous de la bande de conductivité

Le modèle prévoit des niveaux au-dessous de la bande de conductivité; nous pourrons nous intéresser aux phénomènes dus à la présence de tels niveaux et vérifier ainsi si les propriétés de ces niveaux sont explicables par celles des niveaux d'excitons de Wannier. Nous pourrons, en outre, nous intéresser aux niveaux de nombre quantique principal n faible qui n'ont pu

être observés sur les spectres d'absorption optique.

Sur le schéma de la figure 3, nous résumons nos hypothèses sur les niveaux énergétiques des cristaux dont nous comparons la disposition avec celle des niveaux des molécules constitutives de ces cristaux.

Après avoir décrit les dispositifs expérimentaux, nous reviendrons sur les trois points signalés ci-dessus; nous rendrons alors compte de nos résultats expérimentaux que nous confronterons aux prévisions du modèle de Wannier.

§§§

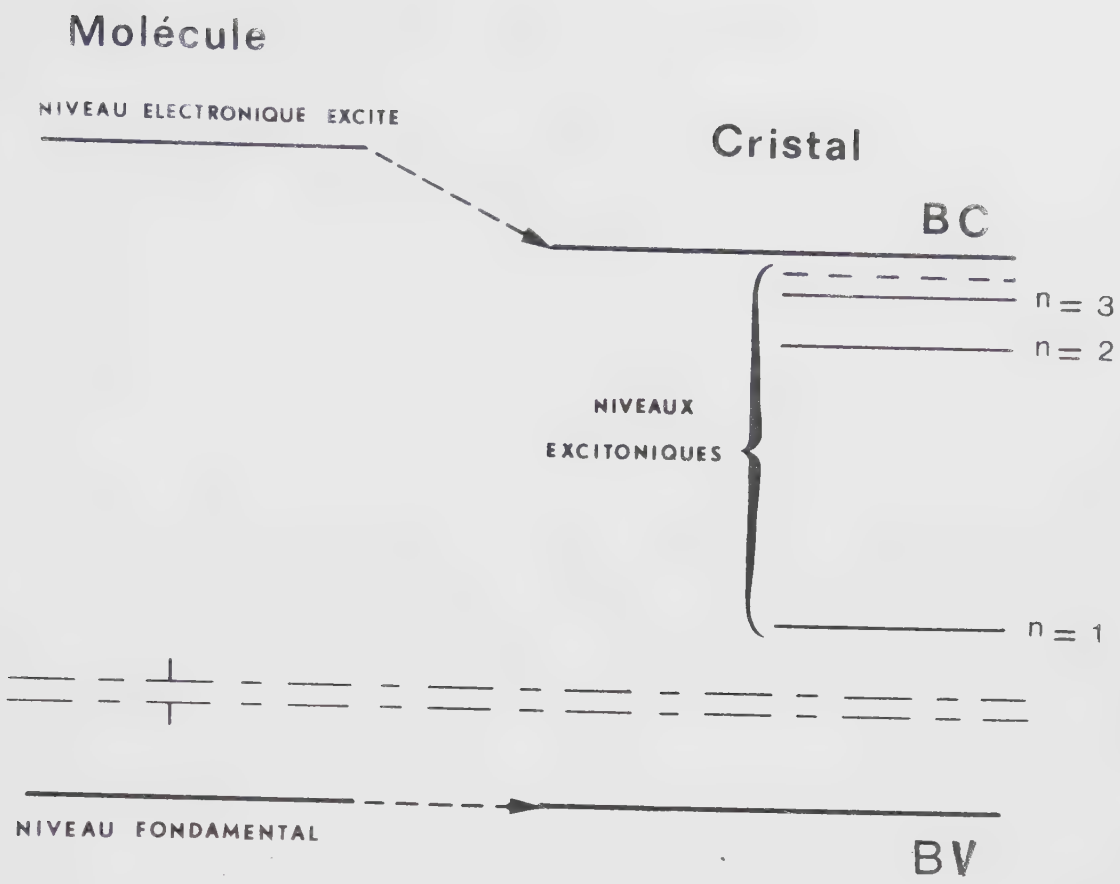

Molécule
NIVEAU ELECTRONIQUE EXCITE
Cristal
BC
n = 3
n = 2
NIVEAUX
EXCITONIQUES
n = 1
NIVEAU FONDAMENTAL
BV

Figure 3

DEUXIEME PARTIE

LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

La majeure partie de notre travail expérimental est consacrée à des études de photoconductivité; malgré les variantes nécessaires à des types de manipulation différents, les dispositifs expérimentaux d'étude de photoconductivité ont plusieurs points en commun dont nous parlons dans les Chapitres I et II. Nous décrivons ensuite les dispositifs propres à chaque type de mesure.

Le Chapitre V est consacré à l'appareillage d'étude de la fluorescence du naphtacène dans un champ magnétique.

Pour terminer, nous indiquons sommairement quelques détails sur la préparation des cristaux utilisés et nous évoquons alors l'important problème de la pureté des produits.

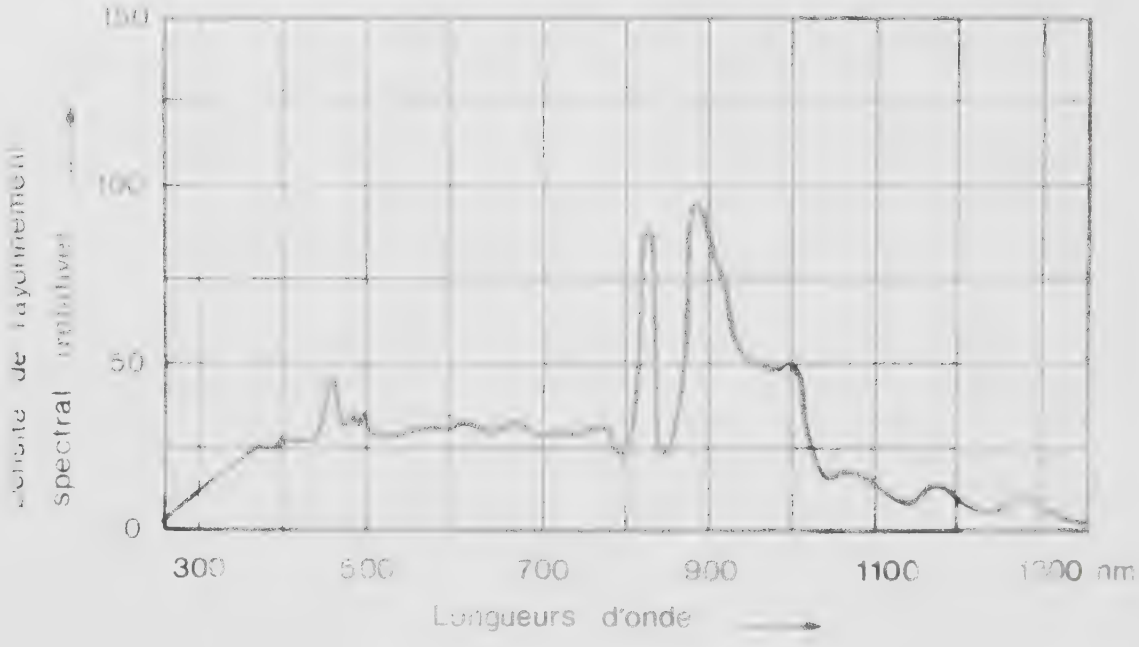


Figure 4

CHAPITRE I

LES SOURCES LUMINEUSES ET L'OPTIQUE

A. LES SOURCES LUMINEUSES

La plupart du temps nous employons une lampe à Xénon (Osram) de 450 W munie d'un réflecteur aluminé sur sa face antérieure. Cette lampe est intéressante dans le domaine spectral qui s'étend de 3 800 Å à 6 000 Å environ. Elle y possède un fond continu intense et pratiquement dépourvu de raies. La densité lumineuse émise décroît lentement et régulièrement à partir de 3 800 Å vers les courtes longueurs d'onde tandis qu'au-delà de 6 000 Å apparaissent de fortes bandes d'émission dans le proche infrarouge. Nous reproduisons sur la figure 4 la densité spectrale de la lumière émise par cette lampe (d'après le constructeur).

Pour des mesures de photoconductivité à une longueur d'onde excitatrice donnée, la lampe SP 500 (à haute pression de mercure), a l'avantage de fournir une lumière intense dans l'ultra-violet. Malgré le fond continu assez important, les raies d'émission du mercure (parfois renversées) apparaissent dans le spectre de cette lampe ce qui en rend l'utilisation difficile chaque fois que l'on veut obtenir des courbes de réponse spectrales de photoconductivité. D'autre part, il est difficile de concentrer toute la lumière émise par cette lampe sur la fente d'entrée d'un monochromateur car la partie lumineuse est un carré de dimensions relativement importantes.

Une lampe à deutérium (D 150 de Quartzlamp Gesellschaft), bien qu'ayant un spectre qui s'étend largement vers l'ultra-violet, ne nous a donné que des quantités de lumière insuffisantes pour les études de photoconductivité.

Les régions spectrales de certaines courbes de réponse de photoconductivité (dans le visible) ont pu être obtenues au moyen d'une lampe pointolite (dont le spectre possède des raies fines mais très rapprochées) ou bien d'une lampe à ruban de tungstène de 170 watts, alimentée par une vingtaine d'Ampères.

On peut enfin signaler, en ce qui concerne la région qui s'étend du visible au rouge lointain, que nous avons parfois pris comme source le soleil dont la lumière était interceptée par un miroir plan de 40 cm de dia-

mètre porté par un héliostat de Couderc; le faisceau de lumière réfléchie est ainsi renvoyé dans une direction fixe. La connaissance du spectre du soleil est alors nécessaire pour effectuer d'éventuelles corrections dues aux raies d'absorption du spectre de Fraunhofer. Pendant la durée des manipulations (10 minutes environ) l'héliostat étant correctement réglé, nous n'avons pas pu déceler de variation de la quantité de lumière ainsi recueillie.

B. OPTIQUE. MONOCHROMATEURS. FILTRES

I. L'OPTIQUE

Les lampes Osram et SP 500 sont suivies d'un condenseur constitué de deux lentilles de silice séparées par 15 cm d'eau. On obtient ainsi à la fois une focalisation correcte, une bonne transmission dans l'ultra-violet tout en éliminant une grande partie de l'infra-rouge qu'émettent ces lampes. Une circulation d'eau par convection dans un réservoir refroidisseur évite un échauffement excessif du condenseur.

Les autres constituants des systèmes optiques sont essentiellement des lentilles de quartz ou de silice fondue et des miroirs plans aluminés sur leurs faces antérieures.

II. MONOCHROMATEURS ET FILTRES

Une quantité importante de lumière nous étant nécessaire pour exciter la photoconductivité, nous avons choisi un monochromateur peu dispersif mais très lumineux: le monochromateur Jarrel Ash de 25 cm de focale. Ce monochromateur possède deux réseaux plans blazés l'un pour 3 000 Å l'autre pour 6 000 Å. Quitte à perdre encore de la résolution, nous employons souvent des fentes de 0,5 à 1 mm de largeur, ce qui accroît beaucoup la luminosité. L'inconvénient majeur de cet appareil est la quantité importante de lumière diffusée. D'autre part, l'appareil est équipé d'un moteur synchrone qui assure un entraînement régulier du porte-réseau, ce qui est utile lorsque l'on veut obtenir des enregistrements en fonction des longueurs d'onde. A partir de 5 600 Å apparaît, si l'on utilise comme source la lampe Osram, la lumière du deuxième ordre. Nous l'avons éliminée au moyen d'un filtre GG3 ou, ce qui est très efficace, au moyen d'un filtre constitué d'une cuve de 5 cm de largeur

remplie d'une solution saturée d'anthracène dans du benzène.

Dans certains montages, le monochromateur est supprimé et nous isolons alors des domaines spectraux au moyen de filtres lorsque nous n'utilisons pas la lumière totale.

Les principaux filtres utilisés sont :

- la série des filtres Wratten gélatine
- quelques centimètres de solution aqueuse de sulfate de cuivre
- les filtres GG3 et UG5

Ces filtres étant d'un emploi bien particulier, nous l'indiquerons dans chaque cas précis.

§§§

CHAPITRE II

LES DISPOSITIFS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES

A. LE MATERIEL

Les sources de tension sont des alimentations stabilisées (Katji de 0 à 300 V et Mesco de 300 à 5 000 V) elles-mêmes alimentées sur les secteurs par l'intermédiaire d'un stabilisateur de tension. Elles peuvent, par conséquent, fournir des différences de potentiel continues de valeurs comprises entre 0 et 5 000 V. Pour des tensions assez faibles, nous n'avons pas obtenu une meilleure stabilité et un bruit plus réduit sur les photocourants en utilisant des batteries de piles.

Notre appareil fondamental de mesure des courants est un picoampèremètre Keithley, type 417. Le calibre de cet appareil s'étend de 10^{-5} à 10^{-13} Ampères en bout d'échelle. Si l'on excepte la lampe électromètre, ce picoampèremètre est entièrement transistorisé et de ce fait ne nécessite qu'un faible temps de chauffage. Même aux calibres les plus faibles, la dérive du zéro est minime et n'affecte pas les mesures pendant leur durée (de 10 à 15 minutes). Le temps de réponse est variable suivant le calibre choisi (de 10^{-4} seconde sur le calibre 3.10^{-5} A à 10^{-1} seconde sur le calibre 10^{-12} A pour une capacité de circuit de 10 pF).

Pour les connections nous utilisons un câble coaxial graphité à faible bruit (Amphénol). On dispose sur le picoampèremètre d'une sortie d'origine de 3V lorsque l'aiguille du galvanomètre est en bout d'échelle; nous utilisons cette sortie chaque fois que nous voulons enregistrer un courant sur un oscillographe. Nous avons d'autre part réalisé une sortie supplémentaire donnant 50 mV lorsque l'aiguille du galvanomètre est en bout d'échelle, nous l'utiliserons chaque fois que nous faisons un enregistrement sur l'enregistreur Philips, type PR 2210. Cet enregistreur possède plusieurs vitesses de défilement; employé conjointement avec le monochromateur Jarrel Ash à entraînement électrique, il nous permet d'obtenir les courbes de réponse spectrale des photocourants. L'oscillographe utilisé pour observer des régimes transitoires relativement longs dans le temps est un appareil Ribet, type 2418; nous prenons alors des photographies de l'écran fluorescent.

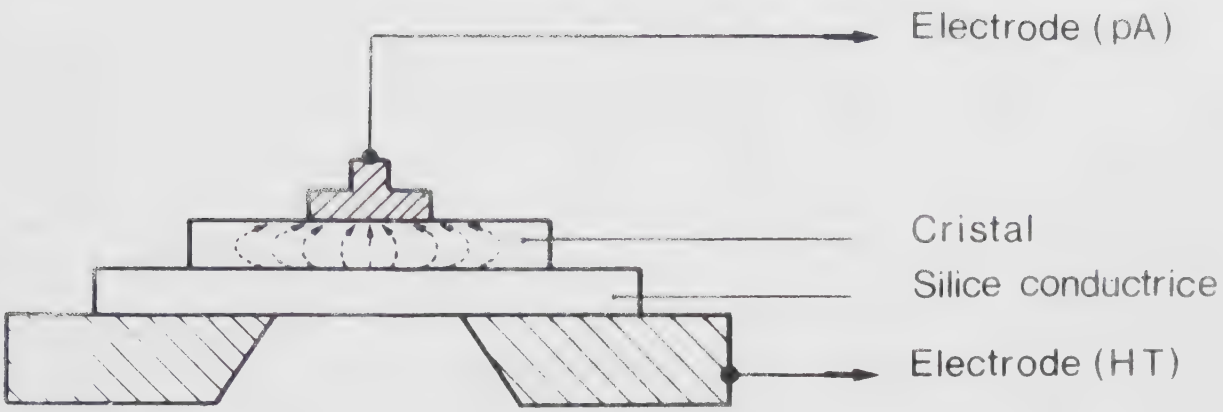


Figure 5 : Montage de principe des cellules "sandwich" utilisées

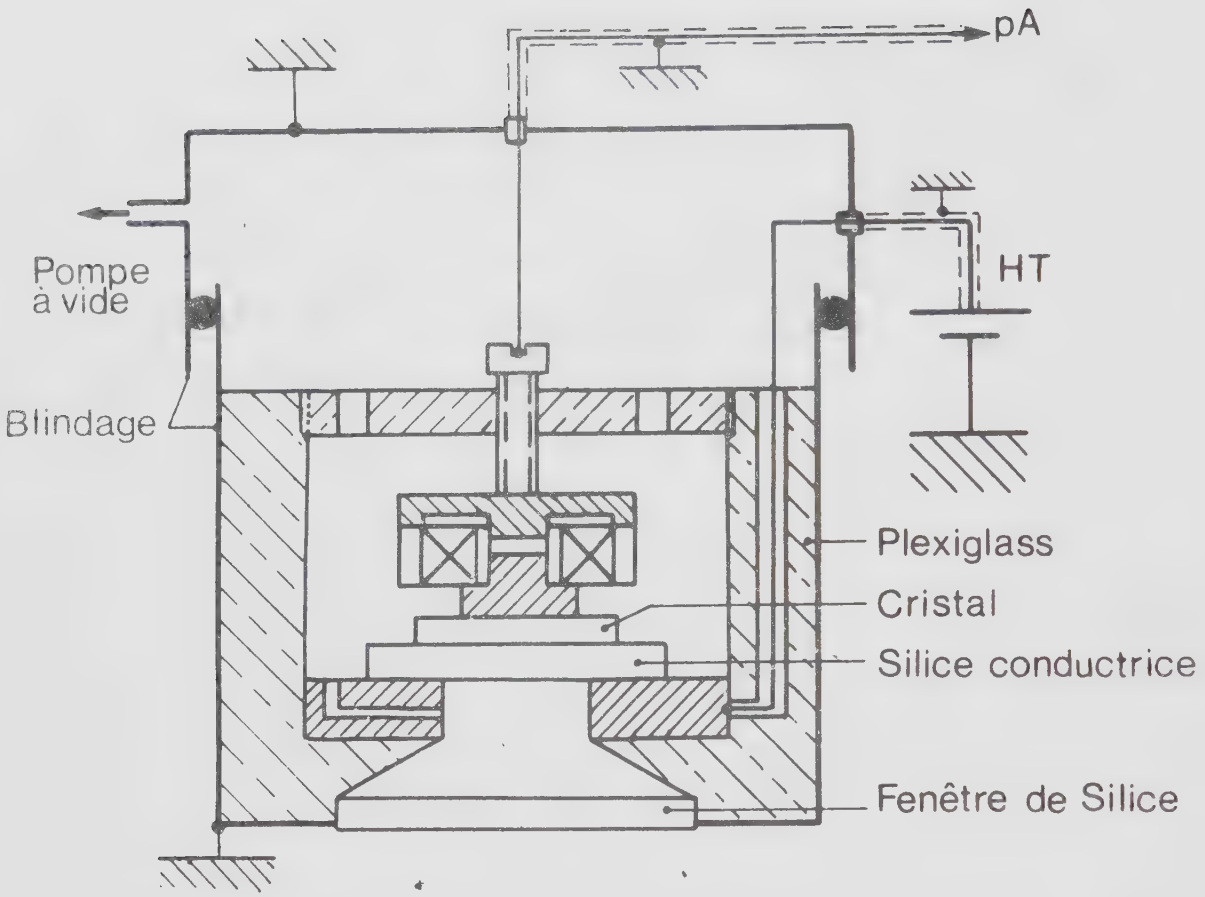


Figure 6 : Dispositif utilisé pour l'étude des photocourants à la température ordinaire

B. LES CELLULES

I. LA CELLULE TYPE. LA DISPOSITION DES CRISTAUX

La cellule d'étude de la photoconductivité est évidemment un élément essentiel des montages électriques, puisque c'est à ce niveau que se produisent les phénomènes que l'on étudie. LYONS /27/ a remarqué que la disposition des électrodes sur le cristal ainsi que leur forme influaient sur l'allure des courbes de réponse spectrale des photocourants; c'est pourquoi nous décrivons,de facon détaillée, la disposition adoptée.

Suivant les études entreprises, nous avons réalisé diverses cellules. Elles ont cependant toutes en commun le fait d'être de type "sandwich" et la figure 5 en donne une représentation schématique. Ce type de cellule s'est révélé favorable à l'étude des courants de volume et donne les mêmes résultats que des cellules sandwich comportant un anneau de garde. On peut en effet constater, sur la figure 5, que la partie éclairée est située de telle sorte que les courants de surface seront réduits. D'autre part, nous avons pu vérifier que l'intensité et la réponse spectrale des photocourants sont les mêmes que l'on opère à l'atmosphère ambiante ou bien sous vide alors que l'on sait que les courants de surface sont sensibles à la nature de l'atmosphère environnante; cela montre bien que leur contribution au courant total peut être considérée comme négligeable.

Nous décrivons plus bas (Chapitre III et IV) les réalisations particulières de cellules refroidies ou à température variable qui nous ont permis de faire des mesures à basse température ou la détermination des énergies d'activation des photocourants.

Sur la figure 6, nous donnons la représentation du dispositif qui nous a permis d'obtenir les courbes de réponse spectrale de divers cristaux à la température ambiante. La cellule est alors placée dans une enceinte dans laquelle il est possible de faire un vide secondaire; mise à la masse, cette enceinte sert de blindage électrostatique à la cellule.

II. LES CONTACTS

Il nous est arrivé d'obtenir des lames cristallines par refroidissement lent de produit fondu entre les deux électrodes (l'électrode obscure est un disque de laiton doré électrolytiquement, l'électrode éclairée est un

disque de silice recouverte sur les deux faces ainsi que sur la tranche d'une couche d'oxyde d'étain transparente qui assure la conduction). Dans la plupart des cas, les lames adhérent aux électrodes,ce qui constitue un contact "direct".

Pour des monocristaux épais (anthracène, hexaméthylbenzène, phénanthrène, fluorène) taillés dans une masse monocristalline, nous utilisons les mêmes électrodes que précédemment mais cette fois-ci, le contact est assuré par simple pression au moyen d'un ressort de serrage. Cette façon de faire à ses inconvénients : pour les faibles intensités (au voisinage du pA) les courants sont affectés d'un bruit qui peut être assez important. Pour les mesures à la température ambiante, nous avons supprimé ou réduit ce bruit en interposant entre les électrodes et les lames cristallines une goutte de solution aqueuse de grande viscosité de glucose (glucose-cristal). Toutefois cela est impossible à basse température où la solution de glucose-cristal ne conduit plus.

Enfin, nous avons aussi réalisé des contacts métalliques épais ou semi-transparents par projection thermique sous vide du métal sur le cristal refroidi. Nous parlerons plus en détail de ces contacts et de leur réalisation, au Chapitre III.

C. LE MONTAGE GENERAL DE PRINCIPE

Le principe du montage général de mesure des photocourants est représenté figure 7. On peut mettre le pôle + ou le pôle - des générateurs de tension à la masse, ce qui permet de changer la polarité de l'électrode éclairée (il suffit alors de changer la polarité du picoampèremètre et celle de l'enregistreur).

La figure 7 donne ainsi une idée de la disposition et de l'utilisation des composants dont nous avons parlé jusqu'ici.

§§§

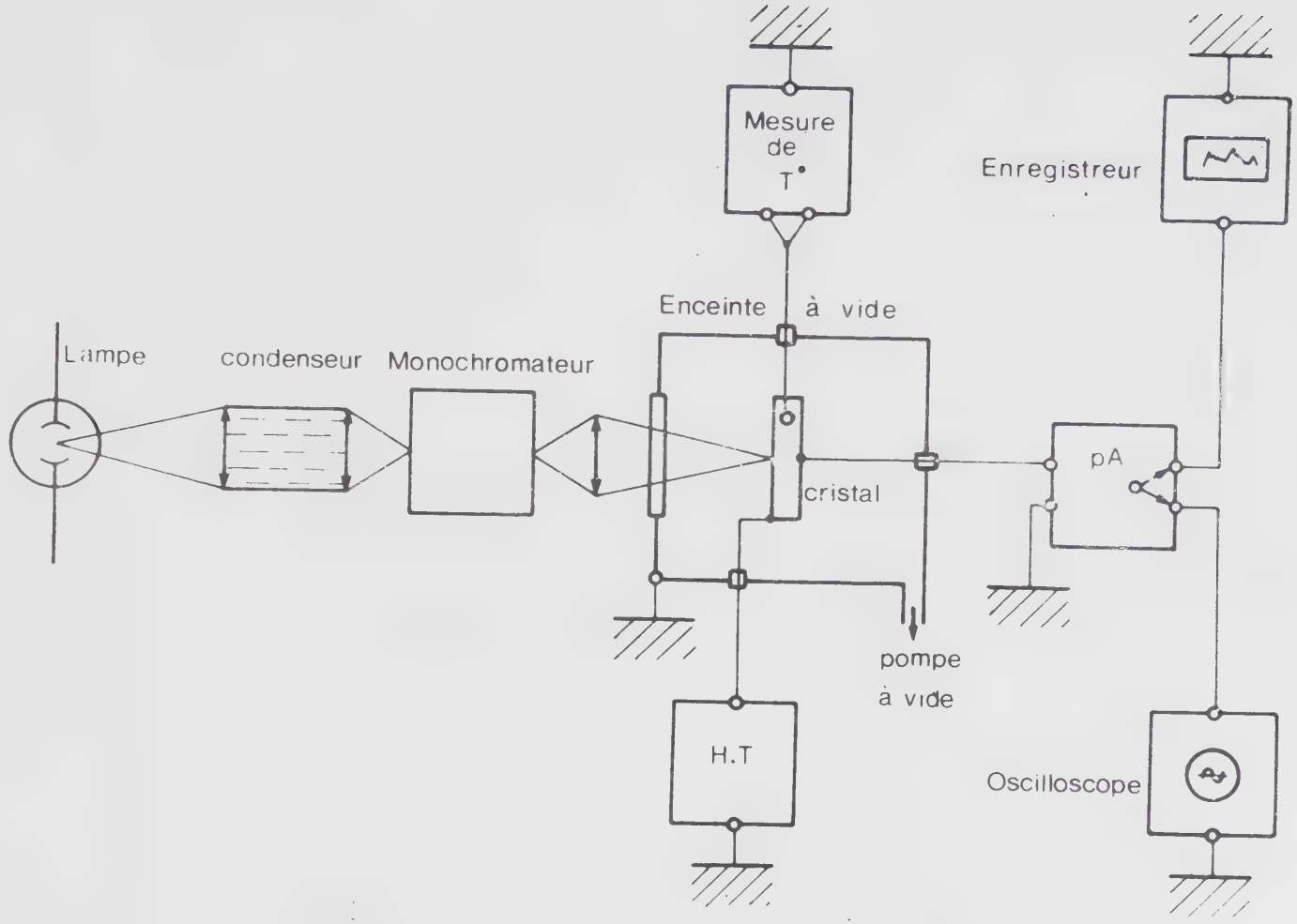


Figure 7 : Le montage général de principe

CHAPITRE III

LE SYSTEME DE PROJECTION SOUS VIDE

A. GENERALITES

Pour les expériences de photoémission d'électrons ou de trous d'un métal dans un cristal organique, nous avons été amenés à utiliser des électrodes métalliques diverses. Nous avons choisi de réaliser ces électrodes par projection thermique sous un vide secondaire du métal chauffé sur le cristal préalablement refroidi. Il s'agit donc, en ce qui concerne le dispositif expérimental, de déposer le métal sur le cristal puis de pouvoir par la suite étudier ce cristal toujours sous vide et à basse température. Au moment de la projection métallique, le cristal est horizontal; nous lui donnons ensuite, sans le sortir de l'enceinte à vide, la position verticale qui sera celle où nous l'éclairerons et effectuerons nos mesures.

Le dispositif comprend donc essentiellement :

- une enceinte à vide et son groupe de pompage,
- le système de chauffage du métal,
- la cellule porte-cristal et un dispositif mécanique qui permet sa rotation,
- le dispositif de refroidissement.

(Le système optique n'a, ici, rien de particulier puisqu'il s'agira uniquement d'éclairer la jonction métal-cristal organique par l'intermédiaire du monochromateur).

B. DESCRIPTION DU DISPOSITIF

Nous utilisons un groupe de pompage Beaudouin équipé d'une cloche de verre (ce qui limite nos mesures vers l'ultra-violet). Le groupe, outre une pompe à palettes qui permet d'obtenir un vide primaire, possède une pompe à diffusion d'huile qui permet d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} Torr. (Un piège à azote liquide précède cette pompe à diffusion).

Lorsqu'il s'agit de projeter des métaux alcalins ou alcalino-terreux, nous en remplissons au préalable, sous vide, des ampoules de verre

scellées. Une partie de l'ampoule est prise entre deux lames de molybdène qui serviront de résistances chauffantes; la partie de l'ampoule extérieure à ces lames - en verre plus fin - peut être brisée lorsqu'un vide suffisant est atteint dans l'enceinte, au moyen d'un marteau maintenu par un ressort que l'on peut détendre brusquement en agissant sur un aimant extérieur à l'enceinte. La partie de l'ampoule qui reste entre les lames de molybdène sert de creuset (le verre est peu attaqué par les métaux alcalins pendant le temps que dure la projection).

Pour les métaux peu oxydables (l'or par exemple), on place simplement un morceau de fil de métal sur un enroulement de fil de tungstène qui constitue, dans ce cas, l'élément chauffant.

Dans tous les cas, le chauffage est assuré par une alimentation basse tension (2V) qui peut débiter jusqu'à 100 A. Un rototransformateur permet de faire varier le débit et de contrôler ainsi le chauffage et partant l'intensité de la projection.

La cellule qui porte le cristal est analogue à la cellule type de la figure 5 à cela près qu'elle doit être mobile et refroidie. Comme axe de rotation de la cellule, nous avons choisi un tube de cuivre parcouru par un courant d'azote liquide, ce qui assure également le refroidissement par contact. Sur ce tube peut donc tourner librement la masse de cuivre qui porte la cellule. La figure 8 représente ce dispositif. Le cristal est serré entre le disque de silice conductrice (qui sera l'électrode éclairée) et une électrode percée qui laisse une face libre du cristal sur laquelle se fait la projection. Nous réalisons le plus souvent des couches métalliques épaisses et opaques et nous éclairons au travers du disque de silice; il nous est arrivé cependant de projeter des couches semi-transparentes, auquel cas on peut remplacer le disque de silice par un disque de laiton (qui assurera un meilleur refroidissement) et éclairer directement la couche métallique. Au moyen d'un thermomètre à semi-conducteur (jonction p-n) /28/ placé au voisinage du cristal, nous avons pu vérifier qu'avec notre dispositif de refroidissement l'équilibre thermique est atteint à une température voisine de - 150°C.

Le dispositif général de projection sous vide est représenté sur les figures 9a et 9b. Nous avons supprimé sur ce schéma le cylindre métallique uniquement percé d'un orifice qui permet l'excitation optique du cristal et qui sert de blindage électrostatique à l'ensemble.

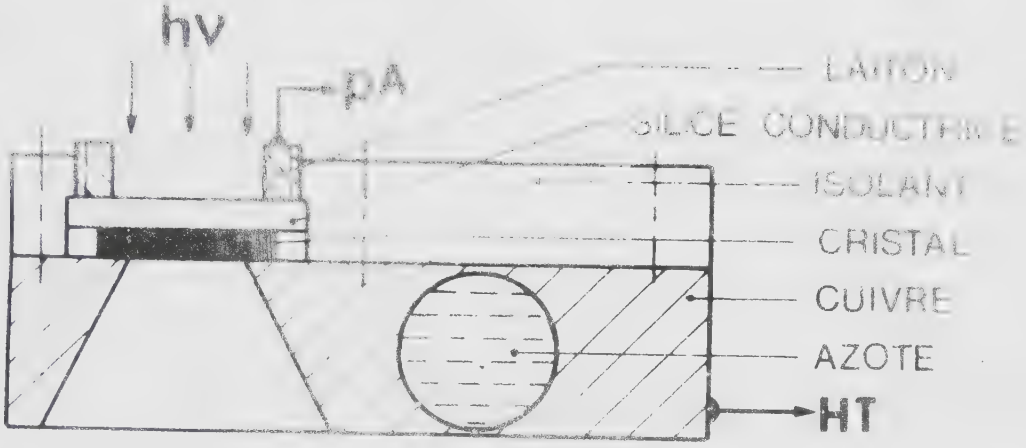
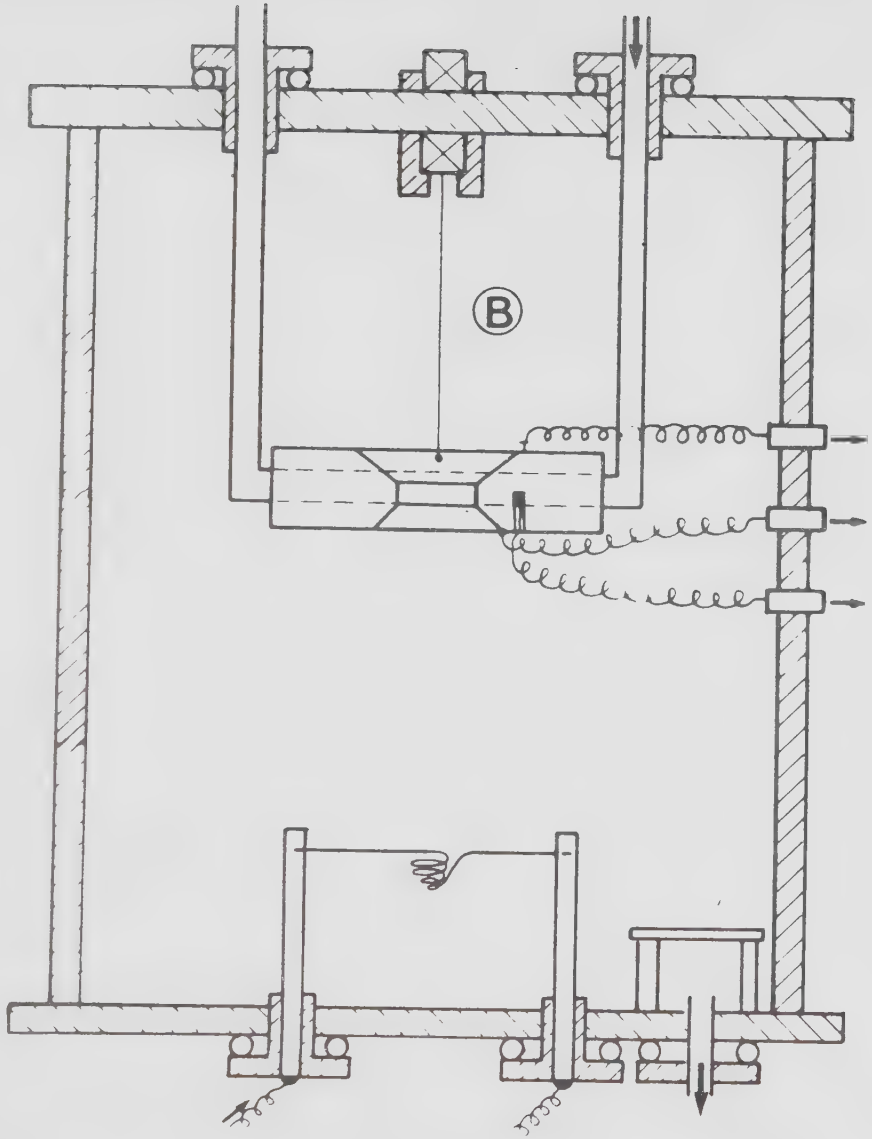


Figure 2 : [illegible] pour la protection [illegible] sur les lames cristallines



A **Position de mesure**

B **Disposition lors de la projection**

① Aimants
② Arrivée N^2 liquide
③ Glissières
④ Haute Tension
⑤ Pico Ampèremètre
⑥ Mesure de Température
⑦ Poulie
⑧ Fenêtre verre
⑨ Creuset
⑩ Cristal
⑪ Pompe à vide
⑫ B.T chauffage

Figure 9a

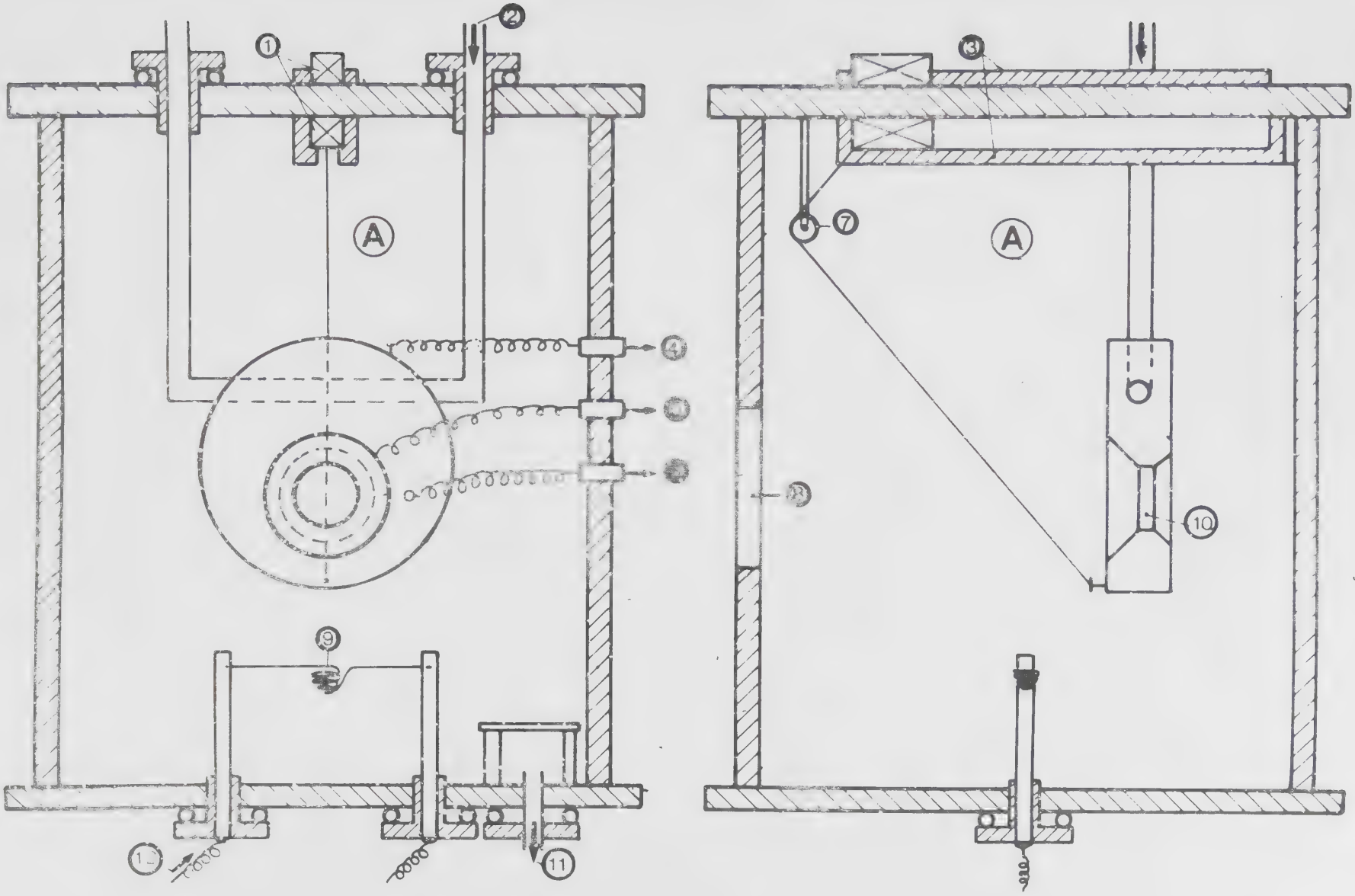


Figure 9b

C. FONCTIONNEMENT

Après avoir disposé le métal à projeter dans son creuset et mis en place la cellule horizontalement de façon que la face libre du cristal soit située au-dessus du creuset, on pompe sur l'ensemble jusqu'à obtenir un vide secondaire. Pendant cette étape, si le cristal n'est pas trop volatil (anthracène par exemple), la face du cristal est "nettoyée". On remplit alors le réservoir d'azote liquide; on laisse ensuite refroidir pendant une demi-heure. On peut alors projeter le métal; en agissant sur l'intensité et la durée du chauffage, on obtient l'épaisseur désirée du dépôt métallique. En fin de projection, on fait basculer la cellule autour de son axe en déplaçant l'aimant qui, par l'intermédiaire d'un fil de nylon, la maintenait dans sa position horizontale. La cellule prend ainsi la position verticale qui permet l'éclairement du cristal.

Dans le cas de cristaux volatils comme le naphtalène, il est nécessaire d'écourter le temps de pompage avant le refroidissement si l'on veut éviter la sublimation totale du cristal. Cette sublimation peut être diminuée en disposant un cache devant la face libre du cristal; ce cache est maintenu par un fil fin que l'on peut rompre par court-circuit dans l'instant qui précède la projection. Les dépôts métalliques sur le naphtalène sont difficiles et de mauvaise qualité.

Dans ces manipulations de photoémission on utilise le monochromateur Jarrel Ash et l'enregistreur Philips, la source employée ici est soit la lampe à Xénon soit la lampe à ruban de tungstène. Les caractéristiques photocourant-longueur d'onde sont ainsi obtenues par enregistrement continu lorsque la longueur d'onde varie (la vitesse de défilement employée est de 250 Å/minute).

§ § §

CHAPITRE IV

LA MESURE DES ENERGIES D'ACTIVATION

Ces mesures se font par les relevés en fonction de la température de l'intensité des photocourants qui traversent un cristal excité par une radiation lumineuse donnée.

A. DESCRIPTION DU DISPOSITIF

Tout d'abord, il est nécessaire d'avoir une cellule à température variable. La cellule ainsi que le dispositif utilisés sont représentés sur les figures 10 et 11. La cellule est peu modifiée par rapport à la cellule décrite au Chapitre II, B, 1°) de la présente partie. Elle est simplement supportée par un bloc de cuivre en contact avec un réservoir d'azote liquide. L'inertie thermique assure des variations lentes et régulières des températures. Celles-ci sont mesurées à l'aide d'un thermomètre à semi-conducteur (jonction p-n) d'un transistor au germanium /28/. (On mesure les variations avec la température du courant qui traverse la diode lorsqu'elle est soumise à une différence de potentiel constante: ces variations sont quasiment linéaires de - 200°C à + 100°C). Bien entendu il est nécessaire d'opérer sous vide et la cellule est placée dans une enceinte à vide; nous utilisons le groupe de pompage décrit au Chapitre III, B.

B. FONCTIONNEMENT

Le cristal étant en place dans la cellule, lorsqu'un vide secondaire est établi (dans le cas des cristaux peu volatils), on remplit lentement le réservoir d'azote liquide (voir figure 11) et on mesure les photocourants simultanément avec les températures de 20 en 20°. Le refroidissement se fait assez lentement dans le temps pour que l'on puisse admettre que le cristal soit pratiquement en équilibre thermique avec la masse de cuivre où l'on mesure la température en un point voisin du cristal. On a d'ailleurs pu vérifier cela par le fait que les mesures relevées lors du refroidissement ne diffèrent pratiquement pas des mesures faites lors du réchauffement. Pour rendre le réchauffement plus rapide et aussi pour at-

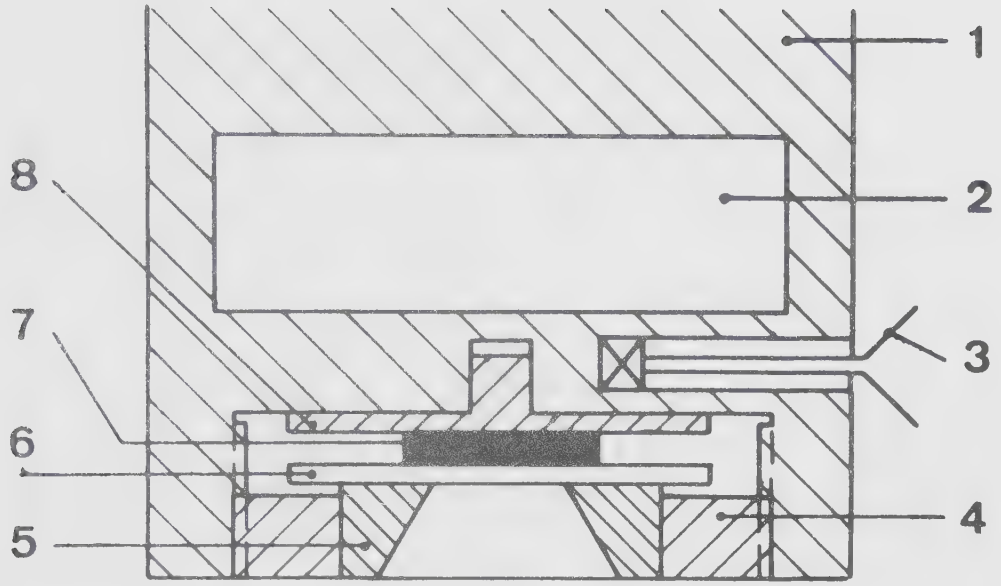


Figure 10 : La cellule de mesure des énergies d'activation

1 : Cuivre
2 : Réservoir d'azote liquide
3 : Diode de mesure des températures
4 : Système de serrage (plexiglas)
5 : Contact
6 : Electrode de silice conductrice
7 : Cristal
8 : Electrode obscure.

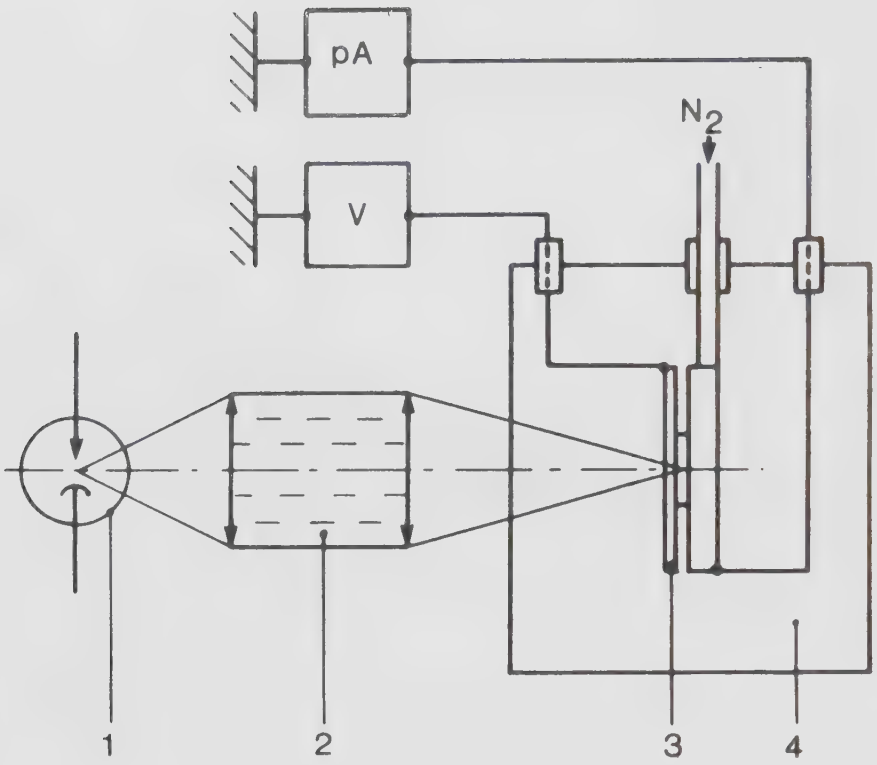


Figure 11 : Montage d'étude des énergies d'activation

1 : Lampe
2 : Condenseur à eau
3 : Electrode de silice conductrice
4 : Enceinte à vide.

teindre des températures supérieures à la température ambiante, on dispose dans le réservoir une résistance chauffante; cette résistance étant en contact étroit avec les parois du réservoir, le réchauffement se fait par contact thermique. On ne dépasse pas la température de 100°C.

Pour les cristaux à tension de vapeur relativement élevée, on écourte la durée du pompage primaire et dès que la pression de 10^{-2} Torr est atteinte, on verse un peu d'azote dans le réservoir. Bien avant que le cristal ne soit refroidi, les vapeurs de l'atmosphère restante viennent se piéger sur les parois du réservoir, le cristal se refroidit ensuite, ce qui limite la sublimation.

§§§

CHAPITRE V

LE DISPOSITIF D'ETUDE DE FLUORESCENCE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE

A. GENERALITES

Le dispositif est destiné à l'étude et à la mesure de la fluorescence d'un corps faiblement fluorescent. Un soin particulier doit donc être apporté au filtrage de la lumière excitatrice. D'autre part les cristaux doivent être placés dans le vide si l'on veut aussi étudier les variations de leur fluorescence en fonction de la température. Enfin l'ensemble ne doit pas avoir des dimensions trop importantes pour qu'il puisse prendre place dans l'entrefer d'un électroaimant.

B. LES DISPOSITIFS. LE FONCTIONNEMENT

La figure 12 donne une représentation de la partie essentielle du montage. Cette partie est en somme un cryostat de forme particulière. Les lames cristallines sont disposées entre deux disques de silice maintenues dans un support de cuivre en contact avec un réservoir d'azote liquide. A l'entrée une fenêtre de silice permet le passage de la lumière excitatrice. Elle est précédée d'un filtre transparent à l'ultra-violet UG5 et opaque au visible. Les parois intérieures du cryostat sont noircies électrolytiquement au nickel noir. A la sortie, une fenêtre de verre est suivie d'un filtre Wratten gélatine n° 23 A ou 21 qui est uniquement transparent à la fluorescence émise par le cristal qui excite la photoémission d'une cellule photoélectrique RCA 1P28. Cette cellule est placée à un mètre de l'entrefer de l'électro-aimant; à cette distance les champs magnétiques utilisés (15 000 Gauss au maximum) n'en affectent pas le fonctionnement. L'électro-aimant(de marque Beaudouin) possède un système de refroidissement à eau et permet d'atteindre, avec les pièces polaires que nous utilisons, des champs magnétiques de l'ordre de 20 000 Gauss. Nous l'avons étalonné en fonction du courant d'excitation au moyen d'un fluxmètre.

Le courant de la cellule photoélectrique est mesuré soit avec un picoampèremètre Lemouzy (type pA 15) dont les qualités sont ici suffisantes compte tenu de l'ordre de grandeur des photocourants, soit à l'aide du pico-

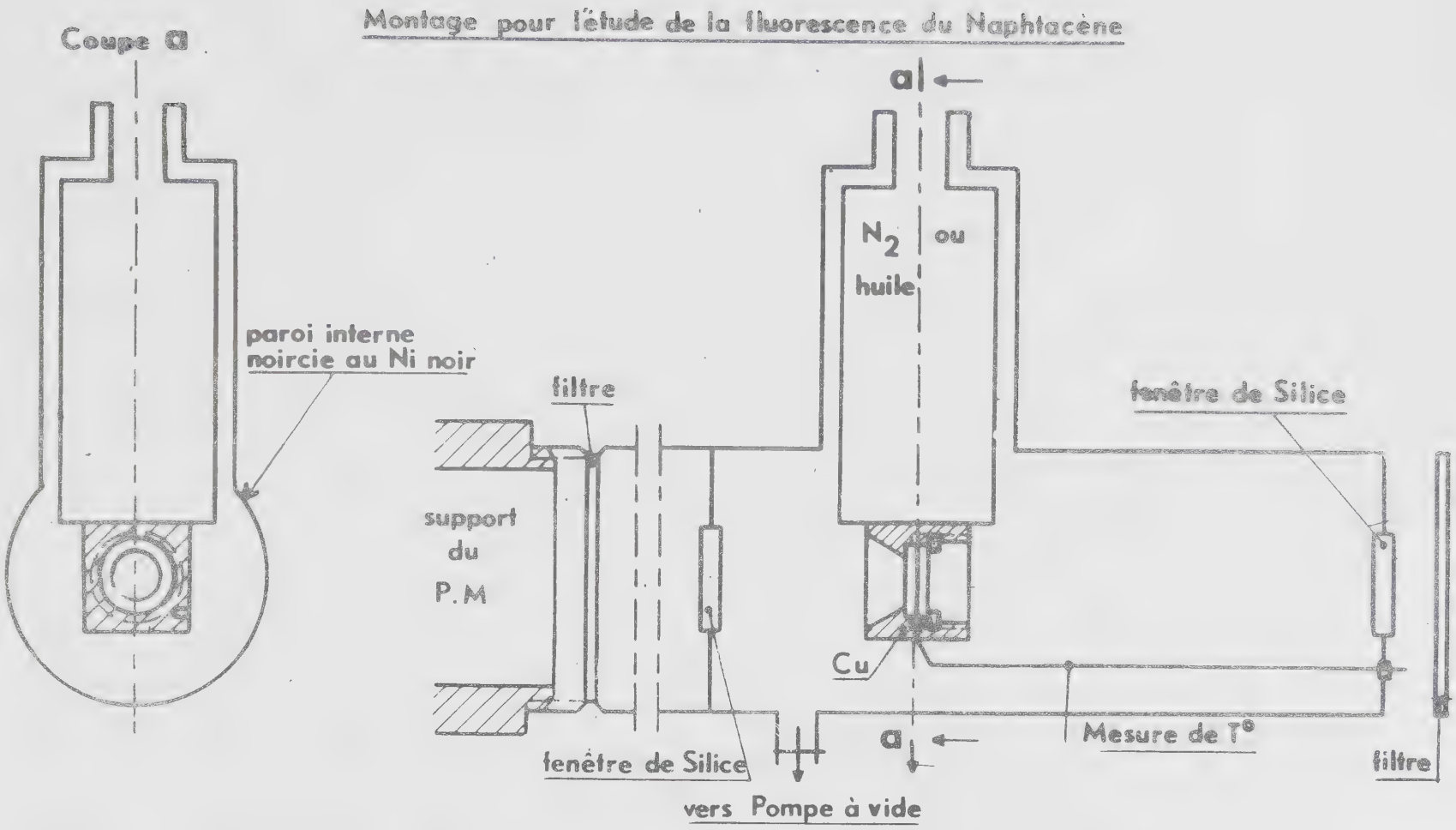

Montage pour l'étude de la fluorescence du Naphtacène
Coupe a
paroi interne
noircie au Ni noir
a
N2 ou
huile
filtre
fenêtre de Silice
support
du
P.M
Cu
a
Mesure de T°
fenêtre de Silice
filtre
vers Pompe à vide

Figure 12

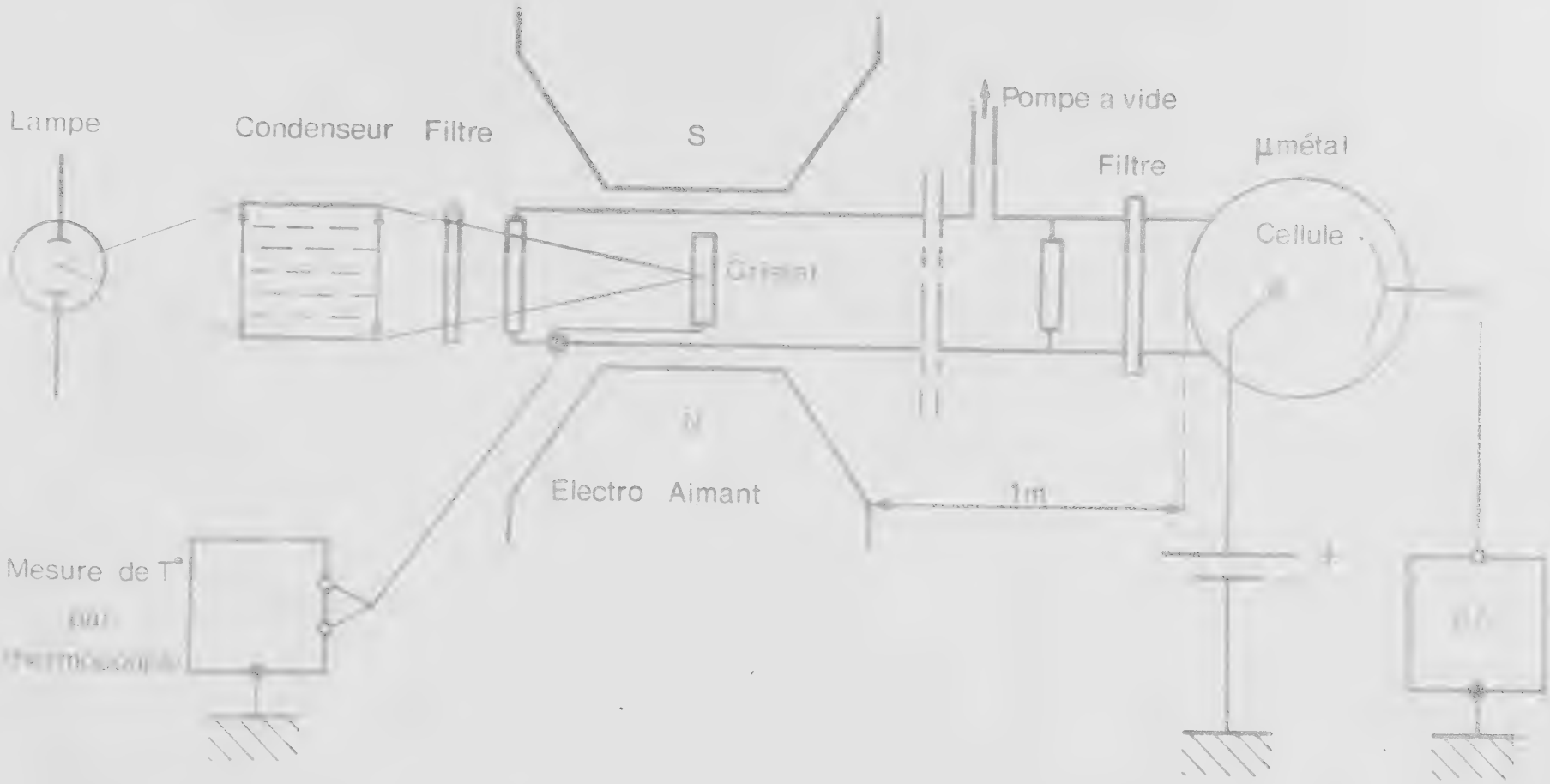


Figure 12 : Montage général d'étude de la fluorescence du naphtacène dans un champ magnétique

ampèremètre Keithley. Certes la luminescence du corps étudié (le naphtacène) est faible, elle produit cependant un photocourant dans la cellule photomultiplicatrice bien supérieur au courant d'obscurité ce qui nous dispense donc de refroidir cette cellule.

Un thermocouple placé au voisinage des lames cristallines permet de mesurer leur température à l'aide d'un pont de mesure AOIP.

Le refroidissement se fait lentement lorsque l'on verse de l'azote liquide dans le réservoir. Au cours du refroidissement, on note simultanément la température et l'intensité de la fluorescence. D'autre part, il est possible de réchauffer le système jusqu'à 100°C environ en disposant dans le réservoir une résistance chauffante baignant dans de l'huile.

Il nous est aussi arrivé d'analyser la luminescence au moyen d'un spectroscope Huet A II à plaques (nous avons alors employé des plaques Guilleminot Panchro 66). A la température ordinaire nous avons ainsi obtenu des spectres de luminescence avec ou sans champ magnétique.

La figure 13 donne une idée d'ensemble de la disposition des divers éléments du montage.

§§§

CHAPITRE VI

LES CRISTAUX UTILISES

A. OBTENTION DES CRISTAUX

Les produits de départ sont les produits du commerce (K et K, Kodak, Eastmann Fluka ...) purum ou purissimum. Ils sont lavés à l'alcool (quand c'est possible) puis purifiés par fusion de zone (200 passages en moyenne), avant d'être utilisés. Dans les cas du phénanthrène et du fluorène, nous avons aussi mis en oeuvre une réaction sélective de DIELS ALDER /29/ qui permet d'éliminer une bonne partie de l'anthracène que contiennent ces corps.

C'est à partir des produits ainsi purifiés que nous obtenons des monocristaux ou des lames polycristallines.

I. LES MONOCRISTAUX

Dans les cas de l'anthracène, du phénanthrène, du fluorène, de l'hexaméthylbenzène et du naphtalène, nous avons préparé des monocristaux par la méthode Bridgman /30/,/31/. (Avec l'hexaméthylbenzène nous n'avons obtenu que des résultats très médiocres).

Dans le cas de l'anthracène nous obtenons aussi des lames cristallines par évaporation lente d'une solution de produit dans du dichloroéthane, la solution étant recouverte d'une couche de xylène. Les lames obtenues sont souvent des parties en trémie et de ce fait il est difficile d'y apposer des contacts convenables. Toujours dans le cas de l'anthracène nous avons aussi utilisé des monocristaux du commerce Harshaw "scintillation grade".

Les lames monocristallines de naphtacène sont obtenues par sublimation dans le dispositif représenté sur la figure 14. En maintenant la platine du four à 150°C, des lames très fines d'un demi cm^2 apparaissent au bout d'un jour ou deux sur des treillis disposés à cet effet.

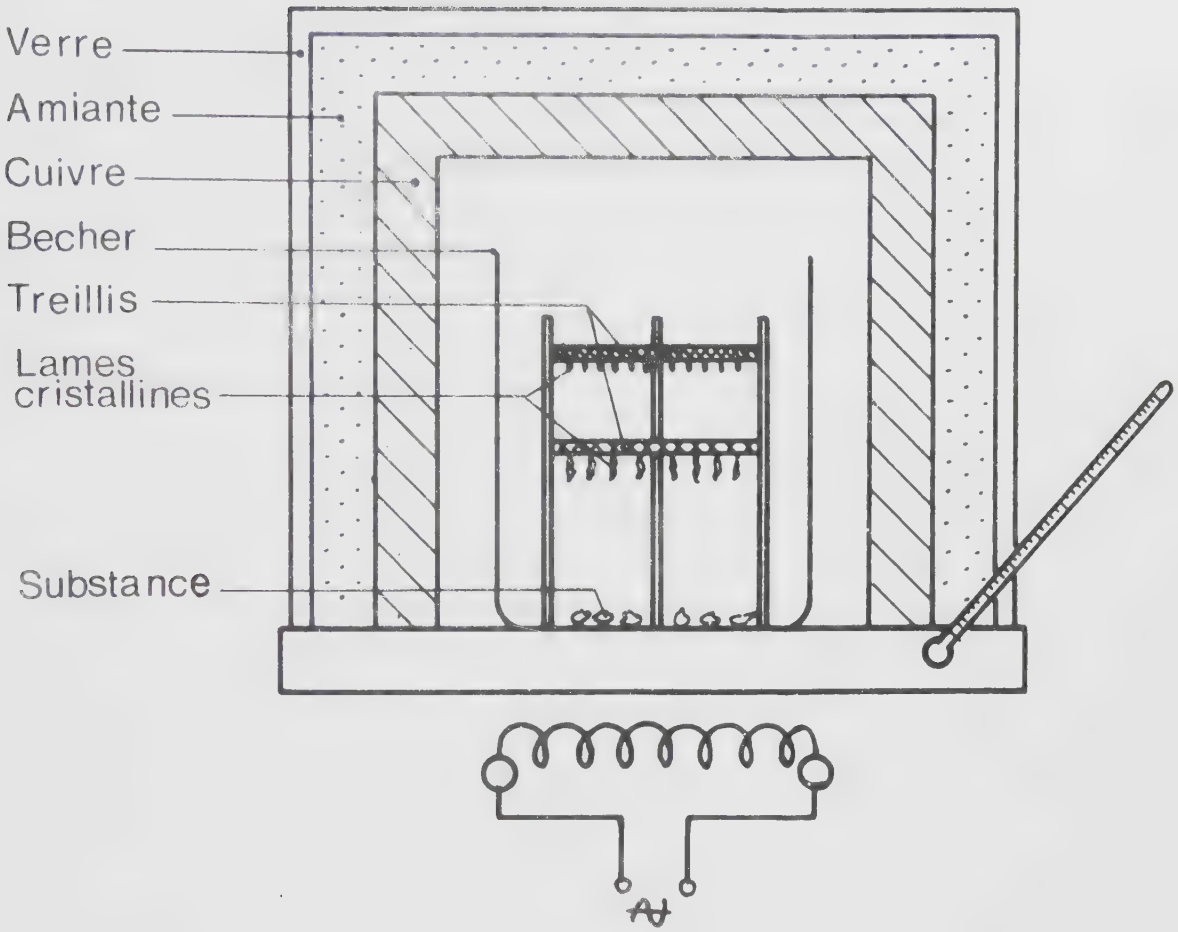


Figure 14 : Dispositif de préparation des monocristaux par sublimation

II. LES LAMES POLYCRISTALLINES

Nous obtenons par solidification lente de produit fondu entre les deux électrodes des lames cristallines assez fines (de 50 à 300 µ). L'état cristallin est d'ailleurs d'autant meilleur que les lames sont plus fines, comme le montre un examen de ces lames au microscope polarisant. Il est cependant rare d'obtenir des zones monocristallines dont la surface dépasse quelques millimètres carrés.

B. LE PROBLEME DE LA PURETE

Nous ne faisons ici que signaler ce problème pourtant fondamental ainsi que quelques tests envisagés pour estimer la pureté des cristaux utilisés.

Si l'on pense que la présence d'une impureté à des concentrations moléculaires inférieures à 10^{-4} peut modifier totalement la fluorescence d'un corps (cas du naphtacène dans l'anthracène par exemple /32/), on peut réaliser, à la fois, l'importance du problème et la difficulté de sa solution.

L'examen de la fluorescence d'un cristal peut donner des indications sur les impuretés qu'il contient. C'est ainsi que l'on a pu déceler de l'anthracène dans le phénanthrène et le fluorène.

Il a été possible dans ces cas précis de réduire la concentration en impureté par un procédé chimique : la réaction sélective de DIELS-ALDER /29/ dont nous avons parlé plus haut.

D'autre part, comme nous le verrons dans la troisième partie, Chapitre I, B, les impuretés agissent de façon notable sur les valeurs des énergies d'activation des photocourants. Il y a là un moyen de déceler la présence d'une impureté sans cependant pouvoir l'identifier. Nous renvoyons à des ouvrages généraux et de mise au point concernant les cristaux organiques où il sera possible de trouver nombre de références concernant ce problème de la pureté des cristaux /33/ /34/. L'influence des impuretés peut, bien entendu, dans de nombreux cas modifier des conclusions; aussi, chaque fois que nécessaire, nous discuterons de l'effet possible d'une impureté en essayant de vérifier si tel phénomène observé est bien intrinsèque au corps pur.

§§§

TROISIEME PARTIE

RESULTATS ET DISCUSSION

Comme nous l'avons signalé en conclusion de la première partie, le modèle d'exciton de Wannier appliqué aux cristaux aromatiques implique un certain nombre de propriétés particulières. Nous décrivons et discutons donc maintenant quelques expériences entreprises afin de tester les cristaux et, éventuellement, de confirmer le modèle.

Rappelons les trois points sur lesquels nous portons ici notre attention :

- la position des bandes de conductivité

- l'énergie de liaison des excitons

- les niveaux situés au-dessous de la bande de conductivité.

Chacun de ces points fera l'objet d'un chapitre de cette troisième partie.

CHAPITRE I

LES BANDES DE CONDUCTIVITE (B.C.)

La valeur du gap d'un cristal est une donnée fondamentale qui concerne aussi bien ses propriétés optiques qu'électriques. Malheureusement pour ce qui est des cristaux aromatiques, la littérature ne fournit que des résultats inutilisables du fait même de leur diversité;en effet, pour un corps donné,des valeurs très différentes de la largeur de la bande interdite sont proposées. C'est ainsi que, pour le corps étudié le plus extensivement (l'anthracène), jusqu'à présent on a proposé des gaps dont les valeurs s'étendent de de 3,65 à 4,4 eV /35/ /36/ /37/ /38/ /39/. En tout cas, de telles valeurs sont situées bien au-dessus de la première transition électronique S--S du cristal ce qui est en désaccord avec les prévisions déduites du modèle de Wannier et dont nous avons parlé en fin de la première partie. Dans le cas précis de l'anthracène, nous prévoyions en effet un gap voisin de 3 eV. Signalons dès maintenant que de telles valeurs ont été obtenues récemment /40/ /41/.

Dans l'optique du présent travail, il est naturel de porter d'abord notre attention sur ce point. C'est pourquoi nous avons entrepris la détermination des gaps de divers cristaux aromatiques :

- par des expériences de photoémission dans le cas de l'anthracène,

- par l'étude des cristaux dopés en ce qui concerne l'anthracène, le 2-6 Diméthylnaphtalène et le phénanthrène.

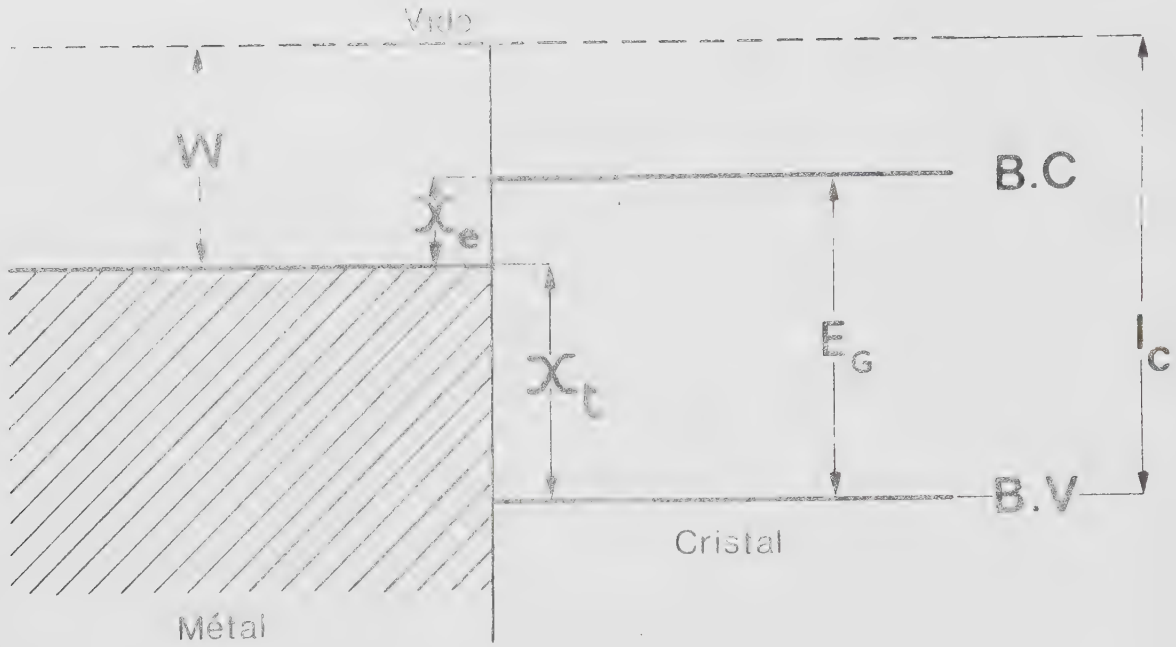


Figure 15

A. DETERMINATION DE LA POSITION DES B.C. PAR UN PROCEDE DE PHOTOEMISSION

I. LE MODELE

1°) Le modèle et ses conséquences

WILLIAMS & DRESNER /42/ utilisant le schéma de bande simple représenté sur la figure 15, ont déterminé les seuils de photoémission de trous d'une série de métaux dans des monocristaux d'anthracène dans le but d'en déduire l'énergie d'ionisation I_c de ces cristaux. Nous utiliserons aussi ce schéma pour interpréter nos résultats.

Si les seuils de photoémission des électrons et des trous sont respectivement χ_e et χ_t, E_G le gap du cristal, W le travail d'extraction du métal, le schéma de la figure 15 donne les trois relations :

(8) $I_c = W + \chi_t$

(9) $E_G = I_c - W + \chi_e$

(10) $E_G = \chi_e + \chi_t$

On constate que la relation 10 fournit une première détermination du gap E_G dès que l'on connaît les mesures de χ_e et χ_t.

La connaissance du travail d'extraction du métal W ainsi que celle de l'énergie d'ionisation du cristal I_c (les divers auteurs s'accordent, aux erreurs expérimentales de mesure près, sur la valeur de I_c),permettent d'obtenir une deuxième détermination du gap par l'utilisation de la relation 9.

En fin de vérification, la mesure de χ_t fournit, (avec la conconnaissance de W), la valeur de l'énergie d'ionisation du cristal I_c au moyen de la relation 8. L'accord de cette valeur avec les déterminations des autres auteurs est alors un signe de la cohérence de nos mesures.

Pour terminer, signalons que, pour un corps donné la relation 9 qui peut s'écrire :

$$W - \chi_e = I_c - E_G$$

indique que les quantités $W - \chi_e$ (obtenues expérimentalement) ne dépendent que de la nature du cristal et ne doivent donc pas varier lorsque l'on change la nature du métal photoémissif et son travail d'extraction W.

Remarque : Le schéma de bande dont nous avons parlé jusqu'ici ne semble pas être construit en respectant l'égalisation des niveaux de Fermi du métal et du cristal organique si nous admettons que le niveau de Fermi de ce dernier est situé au milieu de la bande interdite (ce qui revient à admettre que nous avons affaire à un corps pur dont les masses effectives des électrons et des trous sont voisines /50/). Le schéma de Williams & Dresner est obtenu par égalisation du "niveau du vide"; il représente en somme les positions relatives des divers niveaux d'énergie à la surface du contact métal-cristal organique ce qui n'exclut en rien l'égalisation des niveaux de Fermi de part et d'autre de la jonction. En effet, cette égalisation des niveaux de Fermi se fait par un transfert de charge qui entraîne une courbure des bandes du cristal organique /51/. Toutes les bandes se courbent d'une même quantité à la jonction et le niveau de Fermi à cet endroit n'est plus au milieu de la bande interdite du semi-cristal; à la jonction, on peut voir que les positions relatives des diverses bandes sont celles que donne le schéma de Williams & Dresner (figure 16).

2°) Le principe des mesures

Les trois grandeurs W, χ_e et χ_t doivent être connues si l'on veut tirer profit des relations 8, 9 et 10.

WILLIAMS & DRESNER /42/ dans le cas de la photoémission de trous, puis BAESSLER & VAUBEL /39/ /43/ /44/ /45/ /46/ /47/ (ainsi que nous-mêmes /48/ /49/ par la suite) ont vérifié que les courants de photoémission suivent une loi voisine de celle de Fowler :

$$I \sim (h\nu - \chi)^2$$

soit plus précisément :

$$I_e \sim (h\nu - \chi_e)^2$$

et

$$I_t \sim (h\nu - \chi_t)^2$$

I_e et I_t étant respectivement les intensités des courants d'électrons et de trous.

Par conséquent, les courbes donnant $\sqrt{I_e}$ et $\sqrt{I_t}$ en fonction des fréquences de la lumière excitatrice (ou de nombres d'onde ν') sont des droites dont les intersections avec l'axe I = 0 fournissent les valeurs de χ_e et χ_t.

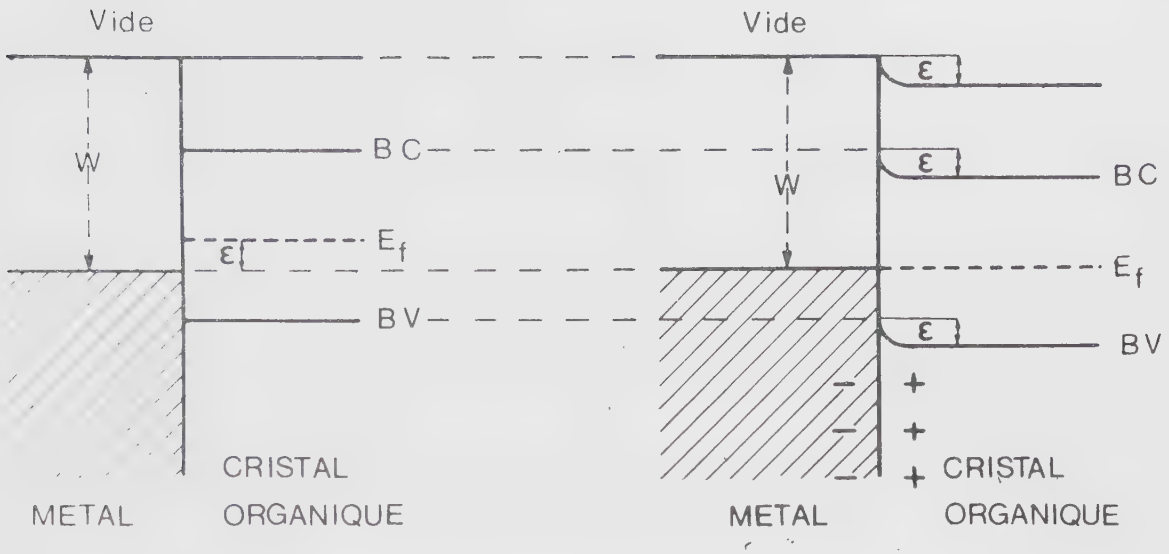

Vide
W
BC
ε
E_f
BV
CRISTAL
ORGANIQUE
METAL
Vide
ε
ε
ε
W
BC
E_f
BV
CRISTAL
ORGANIQUE
METAL

Figure 16

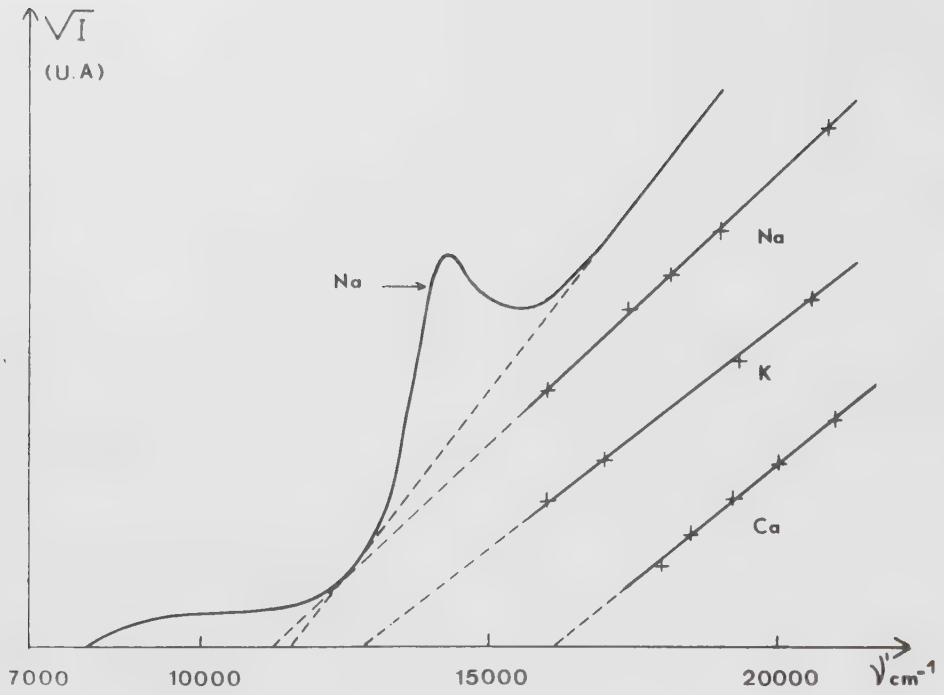


Figure 17 : Photoémission d'électrons de métaux alcalins et alcalino-terreux dans des monocristaux d'anthracène

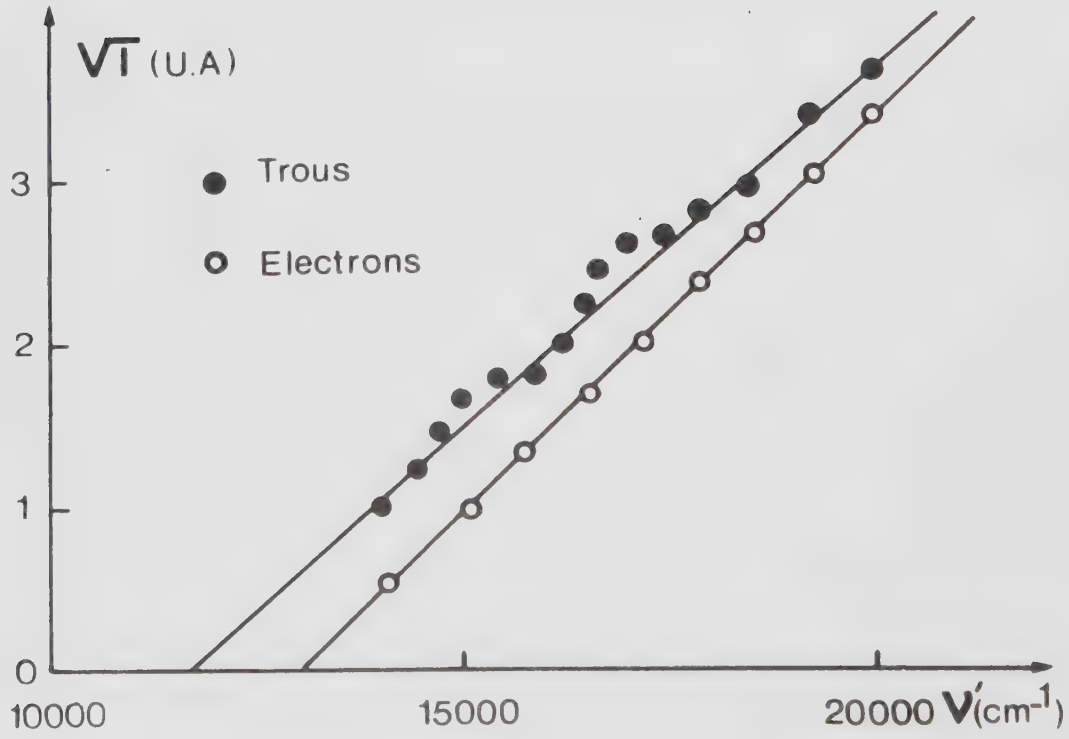


Figure 18 : Photoémission d'électrons et de trous de l'or dans des monocristaux d'anthracène

II. RESULTATS

A l'aide de cette méthode de photoémission, nous nous intéressons essentiellement au cas discuté de l'anthracène. Nous employons des monocristaux Harshaw de 2mm d'épaisseur ou bien des cristaux obtenus au laboratoire par la méthode de Bridgman.

Ce corps possède une faible tension de vapeur, ce qui permet un pompage prolongé avant le refroidissement et la projection métallique.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la photoémission d'électrons de métaux alcalins et alcalino-terreux puis par la suite à la photoémission d'électrons et de trous de couches d'or.

Le dispositif expérimental utilisé est décrit au Chapitre III,B, de la deuxième partie.

Avec des champs de l'ordre de 5000 V/cm les courants ont des ordres de grandeur variant de 10^{-9} à 10^{-12} A.

1°) Cas des métaux alcalins et alcalino-terreux

L'étude de la photoémission de ces métaux dans l'anthracène a été entreprise par BAESSLER & VAUBEL /39/ /43/ /44/ /45/ /46/ /47/.

Ces auteurs ont déterminé ainsi deux bandes de conductivité, l'une au voisinage de 3,8 eV, l'autre au voisinage de 4,4 eV. Nous nous intéressons, ici, surtout à la photoémission d'électrons dans la deuxième bande, ceci surtout pour une question de commodité dans les mesures. En effet, la détermination de la première bande nécessite, dans le cas des métaux alcalins, une excitation dans le rouge lointain et le proche infra-rouge; avec les sources dont nous disposons, nous n'avons obtenu que des résultats peu précis du fait de la faiblesse des photocourants.

Cette présente étude de la position de la deuxième bande est cependant instructive car elle nous montrera les défauts des manipulations de photoémission.

Nous donnons sur la figure 17 les diagrammes $\sqrt{I_e} = f(\nu')$ et sur le tableau II nos résultats qui sont d'ailleurs assez voisins de ceux de BAESSLER & VAUBEL. Comme l'indique la figure 17 les photocourants suivent assez bien la loi de Fowler. Nous discuterons plus bas ces résultats.

métal photoémissif	χ_e (eV)
K	1,6 + 0,1
Na	1,37 ± 0,1
Ca	2 ± 0,1

TABLEAU II

2°) Cas de l'or*

Nous déterminons dans ce cas à la fois χ_e et χ_t. La figure 18 montre les diagrammes de Fowler aussi bien dans le cas de la photoémission d'électrons que de trous. Les écarts à la loi de Fowler, dans le cas des courants de trous ont déjà été expliqués par WILLIAMS & DRESNER /42/ (ces auteurs émettent l'hypothèse de photoémission dans des bandes de valence inférieures à la plus haute et d'origine vibrationnelle).

Nous obtenons dans ce cas et cette fois-ci pour ce qui est de la première bande de conductivité :

$\chi_e = 1,55 \pm 0,1$ eV

$\chi_t = 1,45 \pm 0,1$ eV

---

* *Remarque* : On peut noter que $\chi_e > \chi_t$ c'est-à-dire que le niveau de Fermi de l'or est plus près de la bande de valence que de la bande de conductivité dans l'anthracène. Dans un schéma qui tient compte de l'égalisation des niveaux de Fermi de part et d'autre du contact (voir figure 16), cela signifie que toutes les bandes de l'anthracène se sont courbées "vers le haut", c'est-à-dire encore que l'anthracène s'est chargée positivement au contact de l'or /51/. C'est là un point que PESTEIL & Coll. avaient pu vérifier par une expérience de triboélectricité /52/ : l'anthracène frotté sur de l'or se charge positivement.

métal photoémissif	Références	W (eV)	χ_e (eV)	$W-\chi_e = I_c-E_G$ (eV)	$E_G = \chi_e + I_c - W$ (eV)
		Résultats concernant la première bande de conductivité			
Au	/49/	4,0	1,55	2,45	3,2
* Pb	/56/	4,0	1,92	2,08	3,57
* Mg	/47/	3,65	1,75	1,90	3,85
* Ce	/44/	2,90	1,52	1,38	4,27
* Ca	/47/	2,71	1,07	1,64	4,01
* Na	/39/	2,3	1,0	1,3	4,35
		Résultats concernant la détermination de la deuxième bande de conductivité			
* Pb	/56/	4	2,6	1,4	4,25
* Mg	/47/	3,65	2,3	1,35	4,30
* Ce	/44/	2,90	2,1	0,8	4,85
Ca	/48/	3,2	2	1,2	4,45
* Ca	/47/	2,71	1,65	1,06	4,59
* Ba	/56/	2,5	1,63	0,87	4,78
Na	/48/	2,3	1,37	0,93	4,62
* Na	/39/	2,3	1,45	0,85	4,70
K	/48/	2,2	1,6	0,6	5,05
* Cs	/47/	1,9	1,25	0,65	5,0

TABLEAU III

III. DISCUSSION

Dans le tableau III, nous rassemblons divers résultats concernant la première et la deuxième bande de conductivité. Nous indiquons les références de ces résultats en signalant d'un astérisque les résultats qui ne sont pas les nôtres. Nous indiquons sur ce tableau les valeurs des quantités $W - \chi_e$ et $E_G = \chi_e + I_c - W$ (nous prenons ici $I_c = 5{,}65$ eV) /53/ /54/. Les travaux d'extraction des métaux sont pris dans le "Handbook of Chemistry and Physics" /55/.

L'analyse du tableau indique de prime abord un désaccord entre les résultats obtenus et le schéma de bande envisagé plus haut. Il suffit pour cela d'examiner la colonne donnant les quantités $W - \chi_e$; dans le cas des résultats concernant la première bande aussi bien que dans celui des résultats concernant la deuxième, ces quantités sont bien loin de rester constantes. Cela peut évidemment provenir d'un mauvais choix du modèle. La question de la photoémission de métaux dans les cristaux d'anthracène est d'ailleurs largement discutée dans un article général de mise au point de CAYWOOD /56/. Les hypothèses de divers chercheurs y sont exposées depuis celles de BAESSLER & VAUBEL qui envisagent des effets de contacts et des barrières de potentiel jusqu'à celles de MEHL /57/ qui met en doute l'existence des phénomènes de photoémission.

Quant à nous il ne nous semble pas nécessaire de changer de modèle pourvu qu'on l'utilise avec certaines précautions. En effet, dans les deux cas - première ou deuxième bande de conductivité -, on constate que les quantités $W - \chi_e$ croissent régulièrement lorsque l'on passe des métaux très oxydables aux métaux moins oxydables. Or, le calcul de ces quantités fait intervenir les valeurs attribuées aux travaux d'extraction W des métaux. Ces valeurs sont celles qui sont fournies par la littérature; elles ont été obtenues dans des conditions expérimentales précises. Or par exemple, BAESSLER & VAUBEL aussi bien que nous-mêmes /48/, avons manipulé sous des pressions qui ne peuvent être inférieures à 10^{-6} Torr. Dans ces conditions, les propriétés d'une lame de métal alcalin ne sont pas du tout les mêmes que dans les conditions d'ultra-vide où sont généralement déterminés les travaux d'extraction de ces métaux. Dans les conditions où nous opérons, nous pensons qu'une oxydation, une hydratation des oxydes formés puissent se produire de façon telle que la couche "métallique" (s'il reste encore du métal!) n'a plus du tout le travail d'extraction du métal fourni par les tables de constantes.

Si 1'on admet que les transformations des couches métalliques augmentent les travaux de sortie, on comprend le sens de l'évolution des quantités $W - \chi_e$. Pour calculer ces quantités, il faudrait utiliser les travaux effectifs W_{eff} des couches; comme ceux-ci sont supérieurs à ceux des métaux, en prenant W à la place de W_{eff}, on obtient des valeurs par défaut des quantités $W - \chi_e$ et cela d'autant plus que le métal utilisé est plus oxydable (c'est-à-dire que la couche est plus altérée). Connaissant les travaux d'extraction effectifs des métaux, nous pensons que des corrections pourraient être faites, donnant alors des valeurs constantes à $W - \chi_e$.

La formule 9 indique que les valeurs des gaps calculées avec les travaux d'extraction donnés par les tables et non par les travaux effectifs, sont des valeurs par excès.

De tout cela, il résulte que les meilleures valeurs des gaps seront obtenues lorsqu'on utilise un métal qui se transforme peu au cours d'une manipulation et dont le travail d'extraction est bien connu (nous le considérons comme tel quand il a été déterminé dans les mêmes conditions expérimentales où 1'on opère).

Les résultats obtenus avec les métaux alcalins et le calcium ne nous permettent donc pas de préciser la position exacte de la deuxième bande de conductivité. Ce qui précède nous autorise seulement à donner une limite supérieure, soit en ce cas :

$$E_{G2} < 4{,}45 \text{ eV}$$

4,45 eV étant la valeur obtenue avec le calcium comme métal photoémissif et la plus faible de celle qu'a donné la série des métaux K, Na et Ca.

C'est pourquoi, pour déterminer la position de la première bande de conductivité, nous avons choisi comme métal photoémissif 1'or dont nous connaissons par GARRON /58/ le travail d'extraction pour une couche épaisse et sous une pression de 10^{-5} Torr, soit 4,0 eV. D'ailleurs, après exposition de la couche durant 24 heures à 1'atmosphère ambiante, le travail d'extraction atteint la valeur de 4,5 eV d'après GAUDART /59/.

Nous sommes maintenant en mesure de discuter les résultats concernant la première bande de conductivité, obtenus dans le cas de 1'or. Les valeurs de χ_e et de χ_t fournissent par application de la relation 10 :

$$E_G = \chi_e + \chi_t = 1,45 + 1,55 = 3,0 \pm 0,2 \text{ eV}$$

D'autre part, la relation 9 donne :

$$E_G = I_c - W + \chi_t = 5,65 - 4,0 + 1,55 = 3,2 \pm 0,2 \text{ eV}$$

On peut constater que les deux valeurs ne sont pas en désaccord entre elles. A titre de vérification, nous pouvons faire usage de la relation 8 qui donne ici :

$$I_c = W + \chi_t = 4,0 + 1,45 = 5,45 \pm 0,1 \text{ eV}$$

ce qui est acceptable comme valeur d'énergie d'ionisation de l'anthracène. On peut d'ailleurs ajouter que WILLIAMS & DRESNER qui ont opéré à l'air libre ont obtenu $\chi_e = 1,14$ eV /42/. Ces auteurs attribuent à l'or le travail d'extraction W = 5,22 eV, ils obtiennent donc $I_c = 6,39$ eV ce qui est une valeur supérieure à la valeur généralement admise (5,65 eV). Un meilleur accord est possible si l'on prend le travail d'extraction indiqué par GAUDART /59/ pour une couche d'or exposée à l'atmosphère, soit W = 4,5 eV. Il vient alors :

$$W = 4,5 + 1,14 = 5,64 \text{ eV}$$

Cet exemple montre bien l'importance de la détermination du travail d'extraction du métal photoémissif.

IV. CONCLUSION

En conclusion de ces expériences de photoémission, on peut dire que:

- l'utilisation des métaux alcalins dans des conditions expérimentales qui ne sont pas celles de l'ultra-vide ne peut donner que des valeurs par excès des gaps de l'anthracène. La deuxième bande de conductivité, d'après ce qui précède, ne peut donc se trouver à plus de 4,45 eV de la bande de valence.

- l'utilisation de l'or nous a permis de déterminer la première bande de conductivité de l'anthracène au voisinage de la première absorption op-

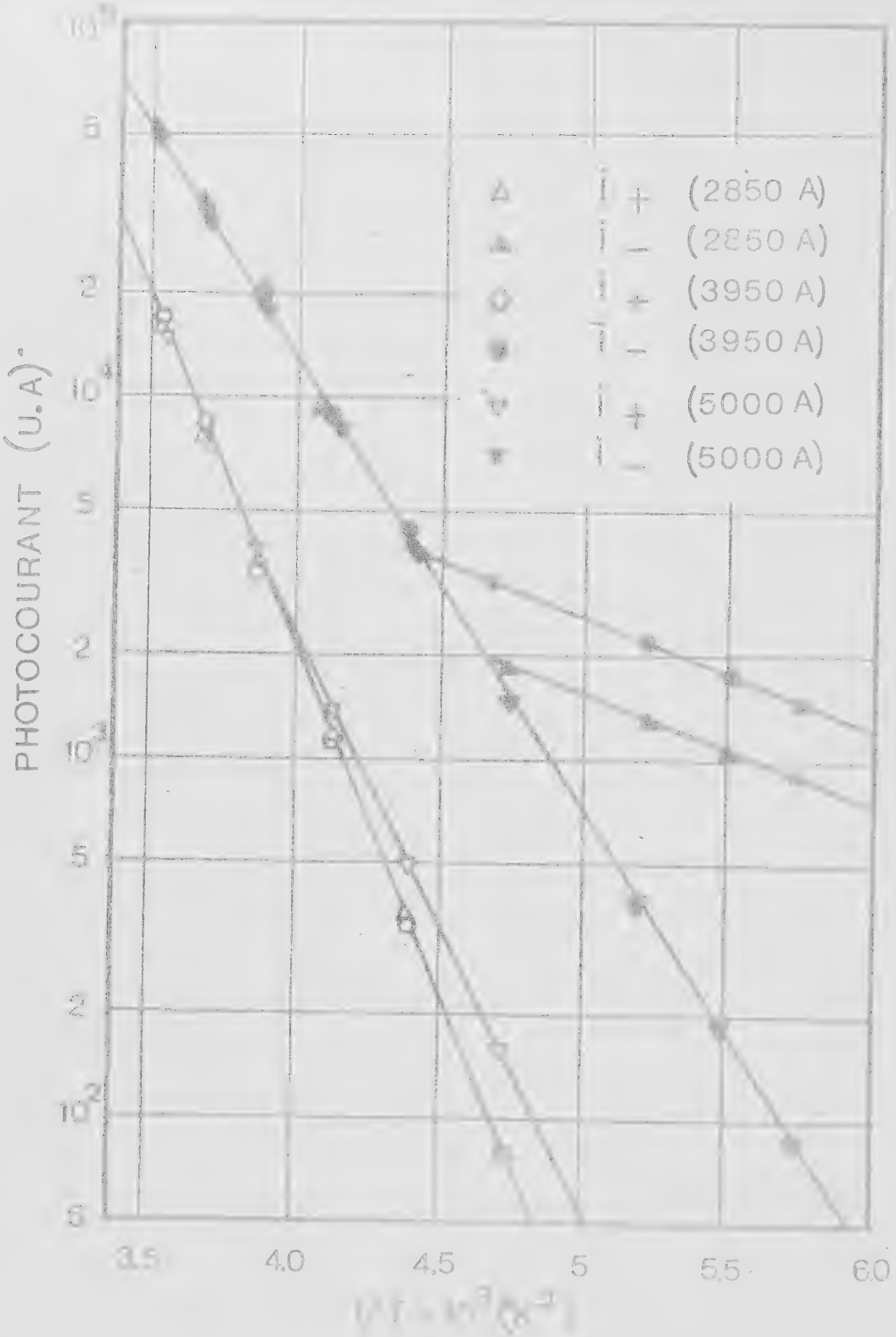


Figure 19 : Variation des photocourants en fonction de la température dans des monocristaux d'anthracène dopés de naphtacène.
(D'après Y. ISHIHARA & I. NAKADA /40/)

tique forte. Cette valeur du gap ($E_G \simeq 3$ eV), rappelons-le, a été obtenue par ISHIHARA & NAKADA /40/ /41/ qui ont utilisé deux techniques différentes des nôtres. Ces résultats confirment donc une prévision du modèle d'exciton de Wannier appliqué aux cristaux aromatiques.

En ce qui concerne la deuxième bande de conductivité, la limite supérieure trouvée permet d'envisager que cette bande provient aussi d'un élargissement en bande de la deuxième transition singulet de l'anthracène (à l'état moléculaire) lorsqu'on passe de la molécule au cristal; la première bande de conductivité proviendrait alors de l'élargissement en bande du premier niveau singulet moléculaire.

B. DETERMINATION DE LA POSITION DES BANDES DE CONDUCTIVITE PAR L'ETUDE DES CRISTAUX DOPES

ISHIHARA & NAKADA (IN pour la suite), étudiant les énergies d'activation de monocristaux d'anthracène dopés de naphtacène (tétracène), ont pu déterminer le gap de l'anthracène. Utilisant le même procédé, d'abord pour l'anthracène et d'autres impuretés dopantes que le naphtacène, puis pour d'autres cristaux dopés, nous confirmons ici les conclusions de IN et déterminons les gaps des autres cristaux aromatiques étudiés.

Nous exposons tout d'abord le modèle de IN en rappelant leurs résultats, puis nous donnons ceux qui nous sont propres.

I. LE MODELE

1°) Le modèle et le principe des mesures

Lorsqu'ils étudient la photoconductivité des cristaux d'anthracène dopés de naphtacène, IN /40/ remarquent que les deux courants I^+ et I^- (respectivement courants correspondant à l'électrode positive ou négative éclairée), ont des comportements différents des courants I^+ et I^- obtenus dans le cas des cristaux purs.

Plus précisément, ces auteurs s'intéressent aux énergies d'activation E_i^+ et E_i^- des deux photocourants I^+ et I^- en présence de l'impureté. Pour cela, ils tracent les courbes donnant Log I^+ et Log I^- en fonction de 1000/T (voir figure 19). Ils constatent alors que les énergies d'activation E_i^- (dans la région des hautes températures) et E_i^+ (dans tout l'intervalle

des températures) sont supérieures aux énergies d'activation E^- et E^+ qu'ils avaient mesurées pour des cristaux non dopés. Ils attribuent cela au fait que le photocourant I^+ (resp. I^-) dans la zone de forte énergie d'activation est dû à un transfert d'électron (resp. de trou) depuis le niveau excité (resp. fondamental) de la molécule impureté dans la bande de conduction (resp. de valence) du cristal hôte (l'anthracène).

Les cristaux étant épais et suffisamment dopés (jusqu'à des concentrations moléculaires de 10^{-3}), l'absorption optique et la création des porteurs de charge se fait près de la surface si bien que IN admettent que le courant I^+ est un courant de trous et I^- un courant d'électrons. En fait, deux mécanismes différents sont invoqués pour expliquer les deux comportements différents de I^+ et I^- (voir figure 19). Pour la conduction par trous, le niveau fondamental du naphtacène est supposé servir de piège, l'énergie d'activation mesurée E_i^+ est alors une énergie de dépiégeage;pour la conduction par électrons, IN admettent une ionisation directe de la molécule impureté excitée et un transfert de charge dans la bande de conductivité de l'anthracène. IN utilisent donc le schéma énergétique que nous donnons sur la figure 20. E_i est la séparation en énergie des niveaux fondamental et excité de la molécule impureté (dans le cas du naphtacène E_i est l'intervalle énergétique S_o --- S^*). Ce schéma ainsi que le modèle donnent :

$$(11) \quad E_G = E_i^+ + E_i^- + E_i$$

Il est donc possible de déterminer le gap E_G du cristal si l'on connaît E_i, en mesurant les énergies d'activation E_1^+ et E_i^- à partir des courbes donnant Log I^+ et Log I^- en fonction de 1000/T.

2°) Discussion du modèle

Avant toute autre discussion, il nous faut signaler que le modèle de IN suppose que, lorsque l'électrode positive est éclairée, le cristal est uniquement parcouru par un courant de trous, et lorsque l'électrode négative est éclairée, le cristal est uniquement parcouru par un courant d'électrons; nous admettrons pour notre part ce point si l'on n'envisage que des

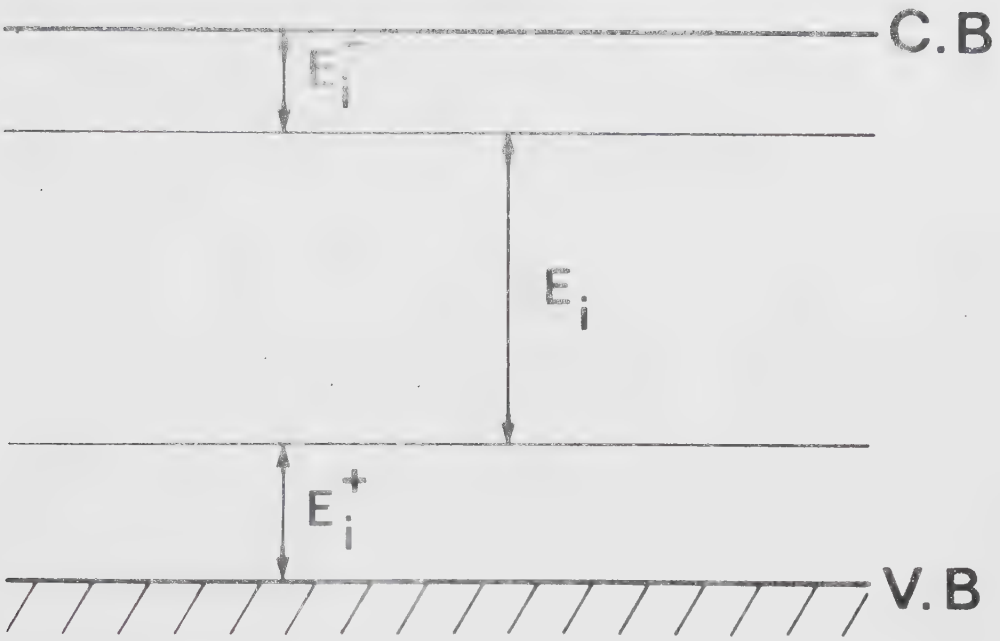


Figure 20 : Le schéma énergétique utilisé par Y. ISHIHARA & I. NAKADA /40/

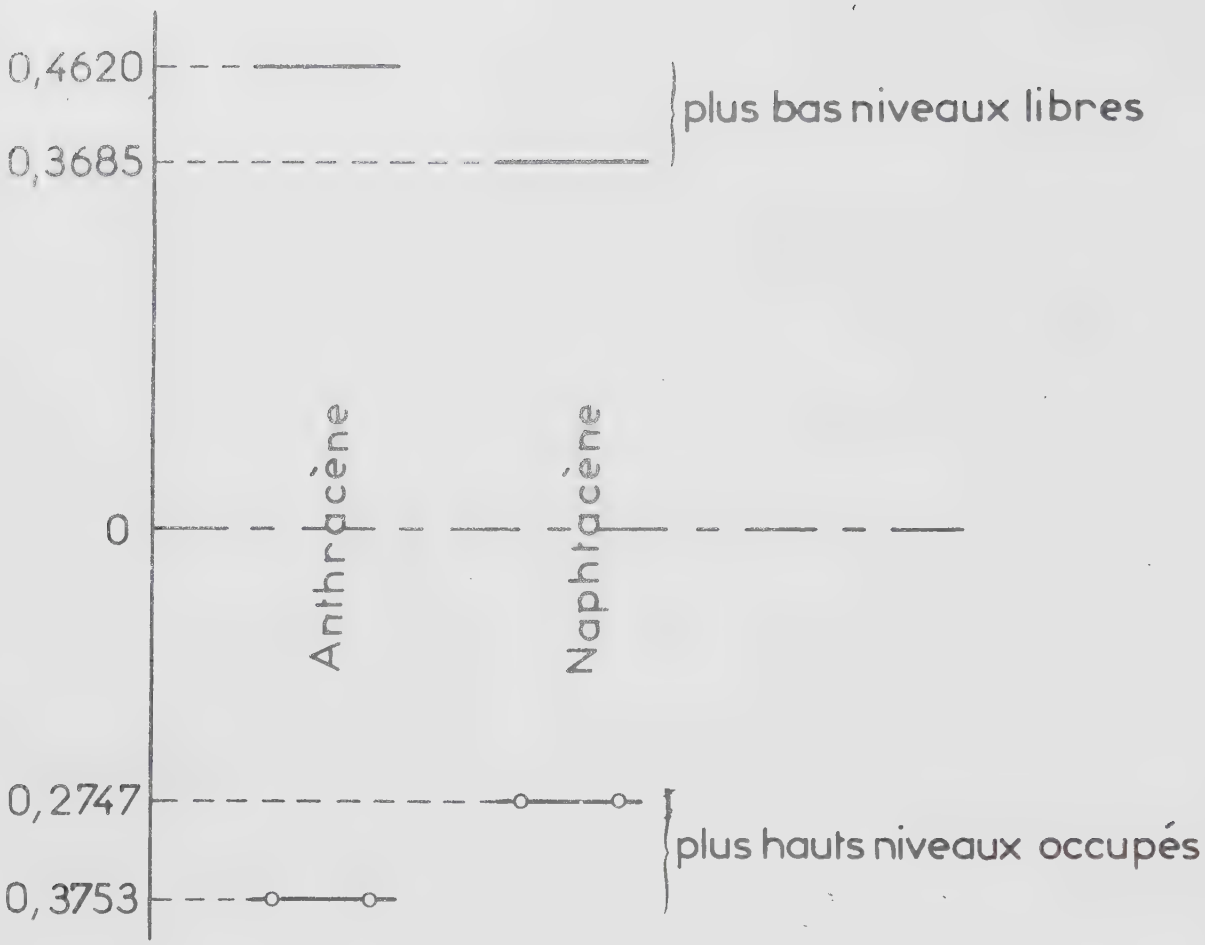


Figure 21 : Disposition relative des niveaux moléculaires de l'anthracène et du naphtacène d'après PULLMAN /60/

Par contre, un point à discuter est la position relative des niveaux d'énergie de l'impureté par rapport aux niveaux du cristal hôte. Le problème d'un calcul rigoureux est évidemment difficile. Il est cependant possible de comparer les dispositions relatives des premiers niveaux moléculaires vides et occupés des molécules du cristal hôte et de la molécule impureté (dans le cas présent de l'anthracène et du naphtacène). Notre démarche étant qualitative, nous utilisons les résultats du calcul simplifié des niveaux d'énergie des molécules par la méthode des orbitales moléculaires avec l'hypothèse d'une même intégrale d'échange pour toutes les liaisons C--C, la même intégrale coulombienne pour tous les atomes de carbone et une même intégrale de recouvrement uniformément égale à 0,25 /60/. Ce calcul ne fait pas de distinction entre les niveaux singulet et triplet et les énergies obtenues pour un niveau donné sont considérées comme fixant la position d'un"centre de gravité" des deux niveaux singulet et triplet. Dans le cas de l'anthracène et du naphtacène, d'après PULLMAN /60/ on obtient, par rapport au niveau E_o d'un électron sur une orbitale atomique du carbone, le diagramme qui est représenté sur la figure 21. Si l'on admet qu'une telle disposition se conserve qualitativement en passant à l'état cristallin (les niveaux de l'anthracène donnant alors les bandes de valence et de conductivité), on comprend la disposition et le schéma proposés par IN : les niveaux du naphtacène sont effectivement "entre" ceux de l'anthracène.

Enfin, déterminer le gap du cristal hôte par la relation 11 revient à admettre que les photocourants mesurés proviennent uniquement d'un transfert de charge de la molécule impureté. Il ne faut cependant pas oublier que, outre ce mécanisme, d'autres processus interviennent simultanément comme par exemple la génération directe des porteurs de charges via les excitons du cristal hôte. Les photocourants mesurés sont alors la somme des courants produits par deux mécanismes différents. D'autre part, IN interprètent la faible énergie d'activation du courant I^- à basse température comme provenant d'une ionisation directe des excitons du cristal hôte. Ces auteurs ont en effet noté que le point de passage (en température) de la région de forte énergie d'activation à la région de faible énergie d'activation, dépend de la concentration en impureté.

Ces quelques remarques suggèrent que l'application du modèle nécessitera des précautions si l'on veut calculer les gaps des cristaux au moyen de la relation 11. Nous utiliserons cependant ce modèle, quitte ensuite à discuter les résultats obtenus.

II. MESURES ET RESULTATS /61/

Le dispositif expérimental utilisé est décrit au Chapitre IV de la deuxième partie. Nous enregistrons en fonction de la température, les variations des photocourants I^+ et I^- qui traversent des lames cristallines fortement dopées (i.e nous utilisons des concentrations moléculaires voisines de 10^{-3}). Les lames sont préparées par cristallisation lente du produit fondu. Nous excitons le plus souvent en lumière totale de la lampe à Xénon. Il nous arrive aussi d'exciter sélectivement l'impureté au moyen de filtres qui isolent un domaine spectral. Lorsque nous excitons uniquement le cristal hôte, on observe toujours dans la zone des hautes températures les énergies E_i^+ et E_i^-, ce qui indique un transfert d'excitation du cristal hôte sur les molécules impuretés suivi de la création des porteurs de charges à partir des molécules impuretés. C'est en somme un mécanisme analogue au transfert bien connu qui se produit lorsqu'on étudie la luminescence de cristaux d'anthracène dopés de naphtacène : une excitation dans l'ultra-violet ne donne que la luminescence du naphtacène, la fluorescence de l'anthracène est totalement inhibée par transfert du niveau singulet excité de l'anthracène sur le niveau luminescent du naphtacène /32/.

Les champs électriques appliqués aux lames cristallines sont de l'ordre de quelques milliers de volts; les courants ont des intensités comprises entre 10^{-8} et 10^{-12} Ampères, suivant la nature du cristal hôte et celle de l'impureté dopante.

Sur la figure 22, nous avons reproduit les courbes donnant Log I^+ et Log I^- en fonction de 1000/T. On observe généralement, aussi bien pour I^+ que pour I^-, une discontinuité dans la pente des droites obtenues alors que IN, dans le cas du couple anthracène-naphtacène n'avaient observé qu'une discontinuité pour les courants I^-. Nous avons constaté que la position du point de discontinuité dans la pente des droites dépend de la concentration de l'impureté : il se déplace vers les basses températures lorsque la concentration en impureté augmente. Ceci est conforme à l'hypothèse que les courants à haute température proviennent effectivement de l'impureté. Augmenter la concentration en impureté revient à augmenter l'importance de la création des porteurs de charge à partir de l'impureté et, partant, à augmenter l'étendue du domaine des fortes énergies d'activation.

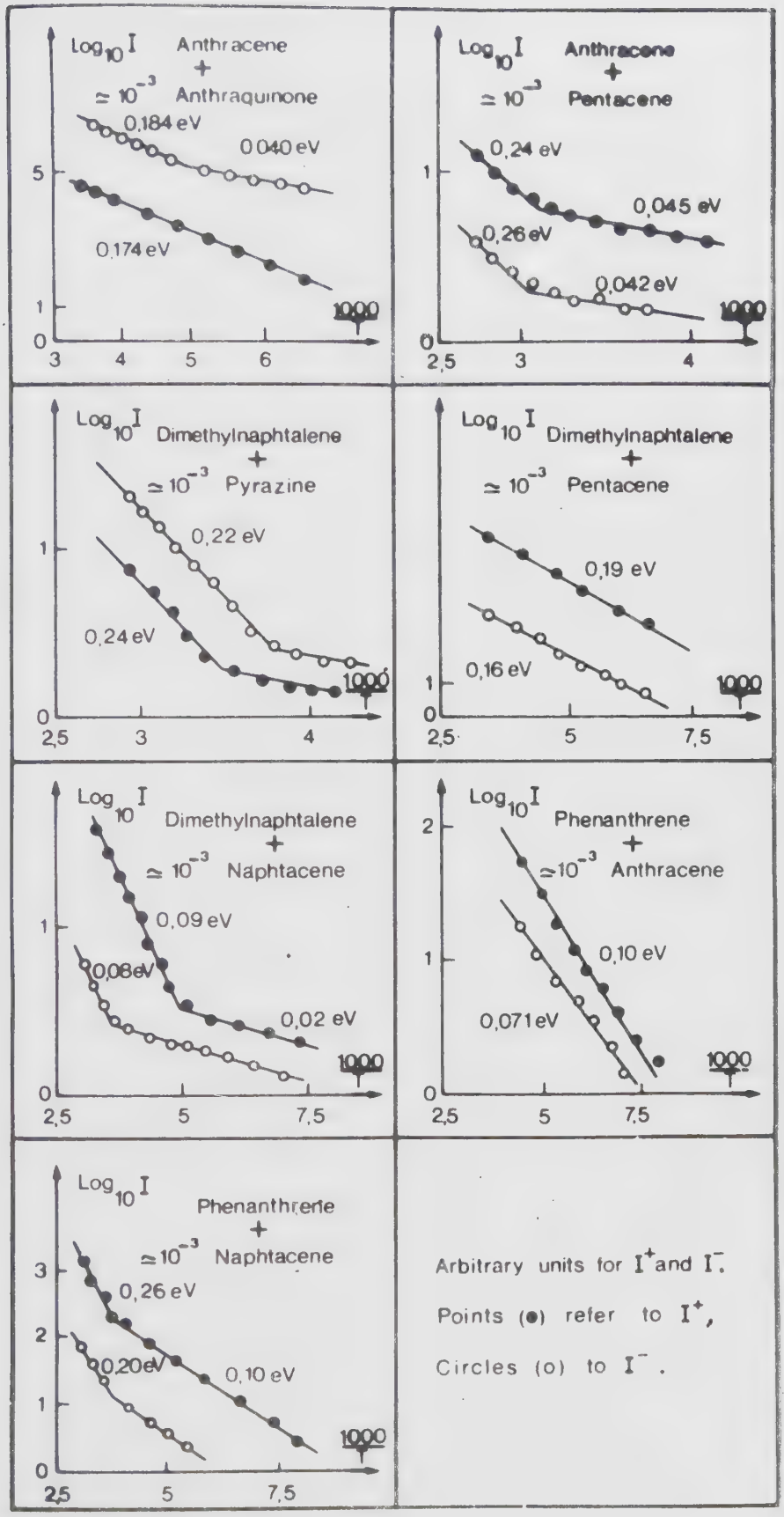


Figure 22 : Variations avec la température des photo-courants pour quelques cristaux dopés

L'analyse de la figure 22 montre qu'à basse température on retrouve (aussi bien dans le cas de I^+ que dans celui de I^-), les énergies d'activation des cristaux purs dont nous parlerons dans le Chapitre suivant. Cela indique d'ailleurs bien que les photocourants sont la somme de deux courants d'origines distinctes : l'un produit par l'intermédiaire de l'impureté excitée directement ou par transfert d'énergie (ce photocourant de forte énergie d'activation se manifeste surtout à haute température), l'autre produit directement par l'excitation du cristal hôte (son énergie d'activation étant plus faible, ce dernier courant se manifeste surtout à basse température).

Nous allons maintenant commenter avec plus de détails les résultats obtenus pour chacun des couples cristal hôte-impureté et que nous avons reportés sur la figure 22. Le comportement du couple anthracène-anthraquinone est en tout point identique à celui du couple anthracène-naphtacène étudié par IN : on n'observe aucune discontinuité dans les variations du courant I^+ et par contre deux énergies d'activation différentes suivant le domaine de température pour le courant I^-. Pour les couples anthracène-pentacène, 2-6 diméthylnaphtalène-naphtacène, phénanthrène-naphtacène, les comportements de I^+ et de I^- sont analogues entre eux et on obtient pour chacun des deux courants deux énergies d'activation, l'une à basse température, l'autre à haute température. Dans les cas des couples 2-6 diméthylnaphtalène-pentacène, et phénanthrène-anthracène, dans tout l'intervalle des températures on n'obtient qu'une seule énergie d'activation pour I^+ et une autre pour I^-. Il semble que dans ces derniers cas, le processus de création des porteurs de charge à partir de l'impureté excitée, l'emporte dans le domaine des températures utilisées sur le processus de création directe via les excitons du cristal hôte.

Notons cependant que, pour le couple phénanthrène-naphtacène, on obtient à basse température non pas les énergies d'activation des courants du phénanthrène pur, mais celles du couple phénanthrène-anthracène : c'est que dans ce cas le phénanthrène utilisé est mal purifié et qu'il contient de l'anthracène (il fluoresçait d'ailleurs dans le bleu).

Dans le tableau IV, nous donnons :

E_i	: écartement des niveaux fondamentaux et excités des molécules dopantes
E_i^+ et E_i^-	: les énergies d'activation des courants I^+ et I^- observées dans le domaine des hautes températures
$E_G = E_i^+ + E_i^- + E_i$	
A	: les constantes de Wannier des cristaux hôtes que nous avons indiquées dans le tableau I
S et T	: les premiers niveaux excités des molécules du cristal hôte.

Nous trouvons donc dans ce tableau à la fois nos résultats expérimentaux ainsi que des données que nous utiliserons dans la discussion. (Nous rappelons aussi les résultats de IN)...

	Impureté	E_i (eV)	E_i^+ (eV)	E_i^- (eV)	$E_i^+ + E_i^- + E_i$ (eV)	A (eV)		
Anthracène	*Naphtacène	2,4			3,0		S	3,2 eV
	Pentacène	2,14	0,24	0,26	2,6	3,2	T	1,9 eV
	Anthraquinone	2,7	0,174	0,184	3,06			
2-6 Diméthylnaphtalène	Pyrazine	3,3	0,24	0,22	3,76	3,86	S	3,8 eV
	Pentacène	2,1	0,19	0,16	2,45		T	2,5 eV
	Naphtacène	2,4	0,09	0,08	2,57			
Phénantrène	Anthracène	3,2	0,10	0,071	3,37	3,56	S	3,5 eV
	Naphtacène	2,4	0,26	0,2	2,82		T	2,7 eV

*mesure de IN /40/.

TABLEAU IV

Disposition relative des niveaux moléculaires par la méthode des orbitales moléculaires

Figure 23

(d'après PULLMAN /60/)

III. DISCUSSION. CONCLUSION

Nous avons discuté plus haut le modèle de ISHIHARA & NAKADA, nous n'y revenons pas; il est cependant bon de signaler que ce modèle est un modèle simplifié, que les photocourants sont des quantités macroscopiques "intégrées" et ne donnent que la résultante de tous les mécanismes qui produisent des porteurs de charge. Déterminer les gaps par la relation 11 revient à admettre que, dans un intervalle de température donné, seul le mécanisme de transfert à partir de l'impureté intervient. Ce mécanisme doit être cependant le mécanisme prépondérant à haute température.

Le modèle adopté peut ainsi décrire l'allure des phénomènes observés. En outre, les mécanismes de création des porteurs de charge doivent être assez voisins pour les courants I^+ et I^- puisque l'on observe, dans la majorité des mesures, un comportement analogue des deux courants lorsque la température varie.

Reste à discuter les positions relatives des niveaux moléculaires des impuretés par rapport aux niveaux des cristaux hôtes. Comme nous l'avons fait plus haut en discutant le modèle de IN, nous pouvons avoir sur ce point les indications qui nous sont fournies par le calcul des niveaux au moyen de la méthode des orbitales moléculaires. Nous indiquons sur la figure 23 la disposition théorique obtenue dans cette approximation /60/. Nous rappelons que cette méthode de calcul n'introduit pas les états de spin singulet et triplet. Nous pouvons constater sur le tableau IV que, dans tous les cas que nous avons étudiés et dont nous connaissons les résultats de la théorie des orbitales moléculaires, les niveaux des impuretés sont bien situés " entre " les niveaux moléculaires des cristaux hôtes; ce dernier point est en accord avec nos déterminations des énergies d'activation.

Sur le tableau IV, il apparaît que certaines des sommes $E_i^+ + E_i^- + E_i$ donnent des énergies voisines des premières transitions permises des molécules des cristaux hôtes étudiés et partant des constantes de Wannier A, ceci conformément aux prévisions du modèle d'exciton de Wannier, tel est le cas des couples :

- anthracène-naphtacène
- anthracène-anthraquinone
- 2-6 Diméthylnaphtalène-pyrazine
- Phénanthrène-anthracène.

Pour les couples :

- 2-6 Diméthylnaphtalène-pentacène
- 2-6 Diméthylnaphtalène-naphtacène
- phénanthrène-naphtacène,

les sommes $E_i^+ + E_i^- + E_i$ sont voisines de l'énergie de la première transition triplet S--T^* de la molécule du cristal hôte.

Tout en étant prudent sur ce terrain, il n'est pas exclu de penser que l'on a déterminé ainsi les bandes de conductivité provenant de l'élargissement en bande des niveaux tripletsmoléculaires dans le cristal hôte.

L'intervention des bandes de conductivité provenant des niveaux triplets moléculaires complique les phénomènes: il y aurait alors compétition dans certains cas entre la conduction par une bande issue du singulet et une bande issue du triplet. Dans l'état actuel des expériences entreprises, il est difficile d'être affirmatif sur ces points qui restent des hypothèses de travail.

C. CONCLUSION DU CHAPITRE I.

Dans le tableau V, nous rassemblons quelques résultats concernant les valeurs des gaps des cristaux étudiés, déterminés par les expériences de photoémission et l'étude des cristaux dopés, ainsi que les gaps prévus par le modèle d'exciton de Wannier et les résultats des spectres optiques.

cristal	gaps en (eV) déterminés par: méthode de photoémission	étude des énergies d'activation	constantes de Wannier (eV)
Anthracène	3,2 ± 0,2 3,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1 3,06 ± 0,1 2,8 ± 0,1	3,1
2-6 Diméthyl-naphtalène		3,76 ± 0,1	3,8
Phénanthrène		3,37 ± 0,1	3,5

TABLEAU V

Dans quatre expériences sur cinq on obtient toujours pour l'anthracène un gap voisin de 3 eV, c'est-à-dire voisin de l'énergie de la première transition optique permise du cristal.

L'étude de l'énergie d'activation des photocourants de cristaux de phénanthrène dopés d'anthracène nous donne un gap de 3,37 eV alors que les prévisions du modèle de Wannier indiquent 3,5 eV.

Dans le cas du 2-6 Diméthylnaphtalène, nous obtenons un gap de 3,76 eV alors que la valeur prévue est de 3,8 eV.

Tous ces résultats sont donc en accord avec le modèle d'exciton de Wannier. Restent les résultats qui indiquent des bandes de conductivité au voisinage des niveaux triplets. Comme nous l'avons signalé, ces résultats sont plausibles. Ils ne s'opposent d'ailleurs en aucun cas aux hypothèses générales que nous avons exposées dans la première partie en tenant compte des quelques données dont nous disposions en ce qui concerne l'exciton de Wannier dans les cristaux aromatiques : les bandes de conductivité sont voisines des transitions électroniques observées sur le spectres moléculaires.

§§§

CHAPITRE II

LES ENERGIES D'ACTIVATION DES PHOTOCOURANTS DES CRISTAUX PURS ET LES ENERGIES DE LIAISON DES EXCITONS

Dans la chapitre qui précède, nous avons étudié les énergies d'activation des photocourants de quelques cristaux dopés. Nous avons, en particulier, signalé que les énergies déterminées à basse température sont celles des cristaux purs. La mesure des énergies d'activation des cristaux purs va de pair avec l'étude précédente, ne serait-ce que pour vérifier ce point et mieux voir l'effet des impuretés. D'autre part, ayant effectué des mesures pour plusieurs cristaux, nous verrons que les énergies d'activation des photocourants sont en relation avec les énergies de liaison des excitons dans ces cristaux (i.e avec les constantes de Wannier B données dans le tableau I).

A. MESURES ET RESULTATS /62/

La technique, le montage ainsi que les procédés de détermination des énergies d'activation des cristaux purs sont en tous points identiques à ceux utilisés pour les cristaux dopés et dont nous avons parlé au Chapitre précédent.

Sur la figure 24, les diverses courbes Log I en fonction de 1000/T sont représentées pour chaque cristal dont nous avons entrepris l'étude. Le tableau VI donne les valeurs des énergies d'activation E^+ et E^- (respectivement des courants I^+ et I^-). Sur ce tableau, nous rappelons pour chaque cristal les valeurs des constantes de Wannier A et B; nous indiquons aussi les valeurs des rapports 100 E^+/B et 100 E^-/B qui nous permettent de comparer les énergies d'activation des courants aux énergies de liaison des excitons.

Les intensités des photocourants pour des lames de l'ordre de 20 à 200 μ d'épaisseur, varient linéairement avec l'intensité de l'excitation lumineuse; nous avons pu vérifier cela en utilisant deux polariseurs, l'intensité lumineuse étant calculée par la loi de Malus. Les résultats que nous donnons ont été obtenus en excitant la photoconductivité des cristaux par la lumière totale de la lampe à Xénon. Pour chaque corps, nous avons cependant

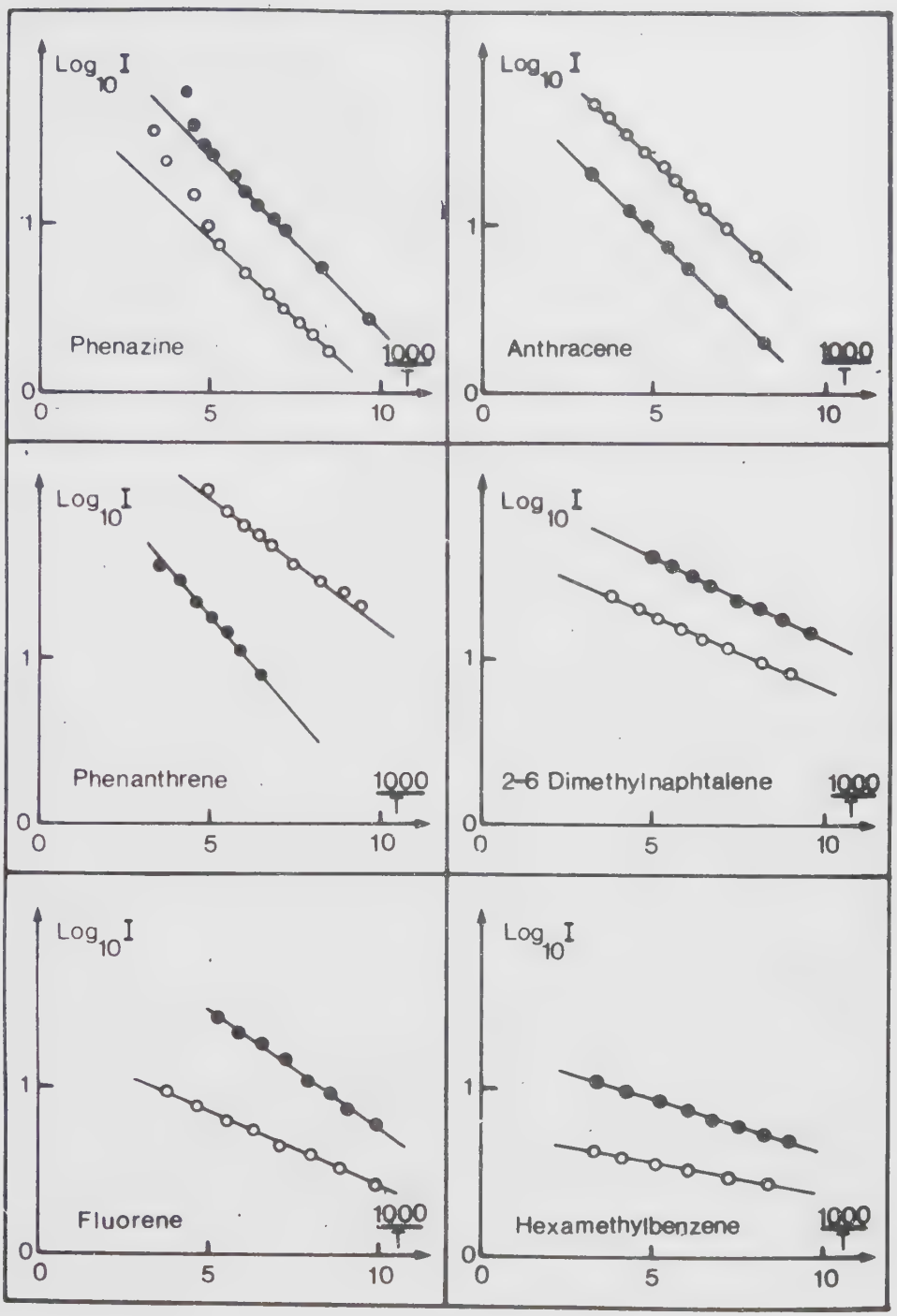


Figure 24 : Variations des intensités des photo-courants avec la température pour quelques cristaux purs.

cristal	B (eV)	A (eV)	E^+ (eV)	E^- (eV)	100 E^+/B	100 E^-/B
Phénazine	1,12	2,9	0,043	0,040	3,84	3,6
Anthracène	0,99	3,15	0,043	0,040	4,35	4,05
Phénanthrène	0,74	3,56	0,052	0,026	7	3,8
2-6 Diméthyl-naphtalène	0,52	3,86	0,02	0,017	3,84	3,2
Fluorène	0,43	4,08	0,027	0,017	6,3	3,96
Hexaméthylbenzène	0,37	4,35	0,015	0,007	4,05	1,9

TABLEAU VI

isolé le domaine spectral de forte absorption puis celui de faible absorption au moyen de filtres. Dans les deux cas, les énergies d'activation obtenues sont les mêmes. Citons toutefois un travail de ISHIHARA & NAKADA /41/. Ces auteurs ont déterminé les énergies d'activation de l'anthracène pur en excitant la photoconductivité par l'intermédiaire d'un monochromateur. Ils ont constaté que, lorsque l'énergie de l'excitation était diminuée d'une quantité ΔE, l'énergie d'activation se trouvait augmentée de la même quantité ΔE, et ceci au voisinage du seuil de la première absorption optique forte. Ces auteurs en ont d'ailleurs déduit une nouvelle méthode de détermination du gap de l'anthracène.

Du fait du procédé d'excitation que nous utilisons, nous n'avons pu mettre en évidence des effets aussi fins qui ne s'étalent que sur une portion très réduite du spectre d'excitation.

B. DISCUSSION

Pour tous les corps étudiés nous obtenons, sauf dans le cas de la phénazine, des droites en traçant les courbes Log I en fonction de 1000/T. Cela semble indiquer une pureté assez grande des cristaux puisque l'on connaît, d'après ce que nous avons dit au Chapitre précédent, l'influence des impuretés sur les énergies d'activation des photocourants. Le fait que l'on obtienne une seule énergie d'activation dans tout l'intervalle des températures est, de ce point de vue, un critère de pureté. Pour la phénazine à

haute température, le courant croît avec une énergie d'activation supérieure à celle que l'on mesure à basse température. Cela semble donc indiquer la présence d'une impureté dans ce produit. Nous choisissons donc pour ce corps les énergies d'activation E^+ et E^- déterminées à basse température.

Toutes les énergies d'activation sont de l'ordre de quelques centièmes d'électron-volt. Pour l'anthracène avec IN, nous trouvons $E^+ = 0,043$eV et $E^- = 0,040$eV, valeurs qui sont très loin des 0,17 eV déterminés par KOMMANDEUR /63/ & COMPTON /64/ et attribuées à une vibration par ROSENBERG /65/. Nous ne pouvons, en ce cas précis, dire si l'écart provient de conditions expérimentales différentes (nature ou intensité de l'excitation lumineuse) ou bien s'il provient de la présence d'anthraquinone; notons, cependant, sur le tableau IV que l'anthracène dopé d'anthraquinone donne une énergie d'activation voisine de 0,18 eV.

D'autre part, l'examen du tableau VI indique que les rapports $100\ E^+/B$ et $100\ E^-/B$ sont assez voisins pour l'ensemble des cristaux, ce qui semble indiquer une relation entre les énergies d'activation des photocourants et les énergies de liaison des excitons. Pour E^+ dans les cas du phénanthrène et du fluorène, on note des écarts qui ne sont pas des erreurs de mesure ; il ne faut pas oublier que malgré toutes les purifications, ces deux corps fluoresçaient légèrement en bleu.

Sur la figure 25, nous avons tracé le graphe donnant les énergies d'activation en fonction des constantes de Wannier A des cristaux étudiés. Sur ce graphe, nous donnons aussi la courbe B/25, et il est possible de vérifier que les mesures des énergies d'activation suivent les variations des constantes B. Ceci est, à notre avis, une confirmation expérimentale de la réalité physique de la courbe $B = f(A)$ que nous avons donnée au Chapitre III de la première partie.

Nous avons indiqué, jusqu'ici, uniquement les résultats issus de l'expérience, ils posent diverses questions et en particulier :

- quel est le processus de création des porteurs de charge ?
- comment sont reliées les énergies d'activation aux constantes B ?
- comment rendre compte de l'ordre de grandeur des énergies d'activation ?.

Les faits expérimentaux ne permettent que d'émettre quelques hypothèses dont nous parlons maintenant.

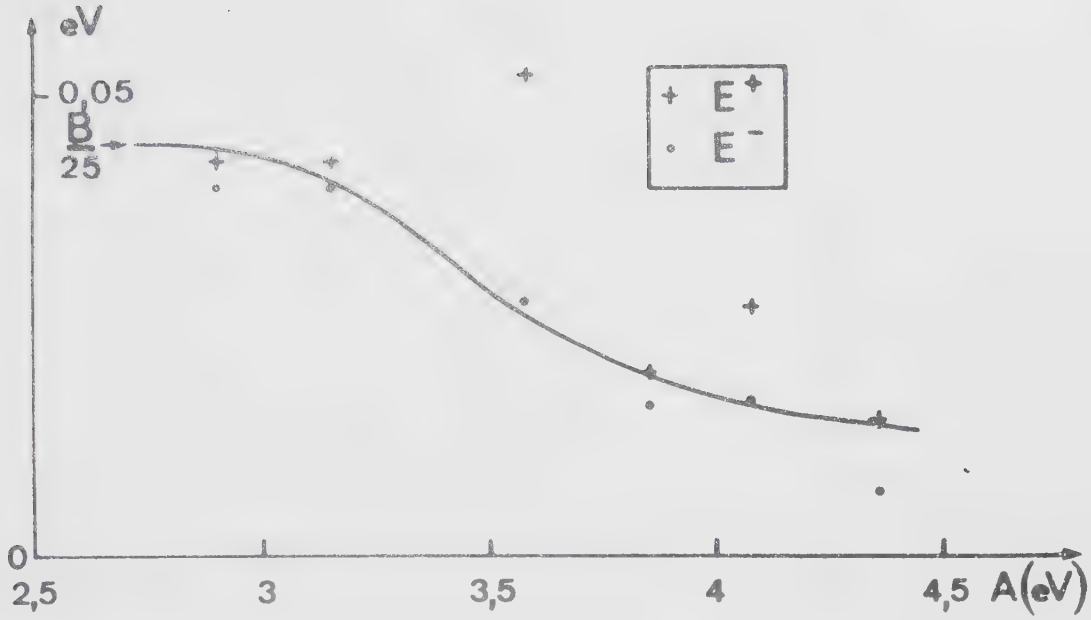


Figure 25 : Energies d'activations des photocourants dans les cristaux pur en fonction des constantes de Wannier A.
La courbe tracée (B/25) montre le lien entre les constantes B et les énergies d'activations

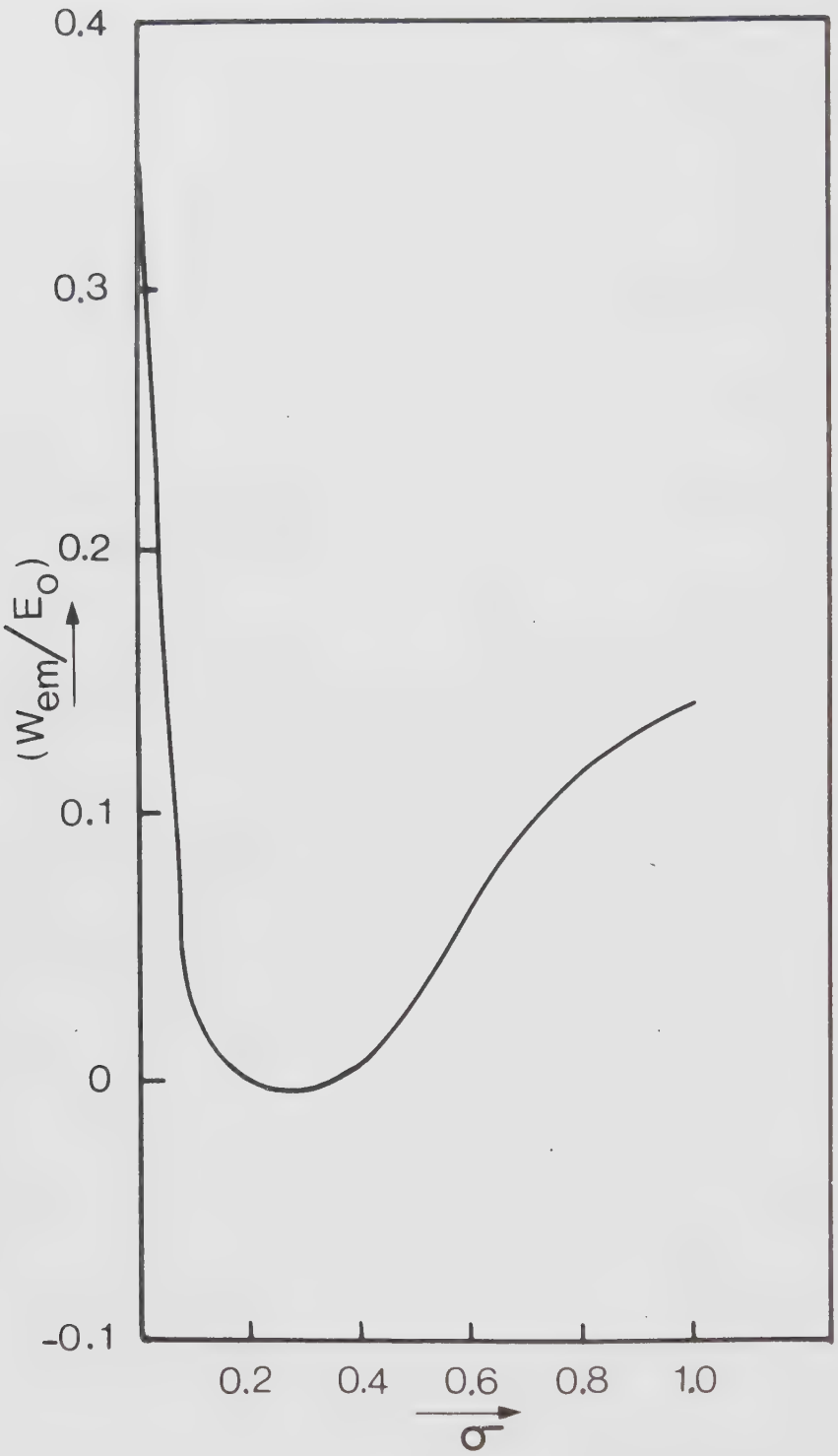


Figure 26 : Détermination du rapport des énergies de dissociation des molécules excitoniques sur les énergies de liaison des excitons d'après SHARMA /68/

Les variations linéaires des photocourants avec l'intensité d'excitation lumineuse semblent peu en accord avec un processus bi-excitonique en ce qui concerne la création des porteurs de charge, mais on ne peut exclure, a priori, de tels mécanismes puisque des processus bi-particulaires qui ne sont qu'une étape parmi d'autres processus n'imposent pas nécessairement leur ordre. Par conséquent, parmi les diverses hypothèses que nous envisageons , nous n'excluons pas les mécanismes bi-excitoniques du seul fait des variations linéaires des photocourants.

Une première hypothèse est celle qui consiste à penser à une ionisation thermique directe des excitons . Cela explique qualitativement la relation entre les constantes B (qui sont les énergies de liaison des excitons) et les énergies d'activation des photocourants. On comprend ainsi que pour tel cristal dont la constante B est faible , l'énergie d'activation du photocourant soit faible.

C'est une hypothèse assez proche de celle proposée par BATT & HORNIG /67/ qui envisagent une ionisation thermique de paires électron-trou ; pour ces auteurs , l'ionisation des paires e-t conditionne les variations des photocourants avec la température. Dans le cadre de nos hypothèses générales , ces paires seraient des excitons de Wannier. En ce cas, on comprend mal pourquoi une seule énergie d'activation est mise en évidence;les rapports B/E^+ et B/E^- étant voisins de 25, cela indiquerait que seul le niveau de nombre quantique principal n=5 peut s'ioniser. Une telle hypothèse particularise un niveau donné parmi tous les niveaux de la série quasihydrogénoïde ce qui est difficilement justifiable.

Il est aussi possible, toujours dans l'hypothèse d'une ionisation thermique des excitons, que ce soit l'ionisation de tous les niveaux qui interviennent, l'énergie d'activation serait alors l'énergie d'un niveau "moyen" de la série excitonique.

D'un autre côté, comme nous n'avons pas exclu les processus bi-particulaires, il est possible d'envisager que la création des porteurs de charge se fait en passant par l'étape d'une molécule excitonique constituée de deux électrons et de deux trous liés entre eux (ce qui prolonge qualitativement l'analogie atome d'hydrogène-exciton de Wannier en molécule excitonique-molécule d'hydrogène).

Le calcul de l'énergie de liaison d'une telle molécule a d'abord été effectué par SHARMA /68/. Cet auteur a trouvé que le rapport de l'éner-

gie de liaison de la molécule dépend du rapport $\sigma = m_e/m_t$ des masses effectives des électrons et des trous. Sur la figure 26, nous reproduisons la courbe de SHARMA donnant W/E_o en fonction de σ (E_o est l'énergie de liaison de l'exciton i.e pour nous la constante B). Ce calcul a été repris par WEHNER /69/ qui s'est surtout intéressé aux cas où $\sigma \simeq 0$ et $\sigma \simeq 1$. Le cas où $\sigma \simeq 1$ (molécule de positronium par exemple) a été étudié en détail par SHARMA /70/. Sur la figure 27, nous donnons les résultats de WEHNER. Aussi bien WEHNER que SHARMA trouvent que pour $\sigma \simeq 1$ le rapport W/E_o (i.e W/B) est compris entre 4 et 8 centièmes. Cela étant, dans les cristaux minéraux, des dissociations de molécules excitoniques avec création de porteurs de charge ont été observées /71/ /72/.

Dès lors, compte tenu que d'après BENARROCHE /15/, les masses effectives des électrons et des trous sont voisines entre elles, il est possible d'envisager que, dans les cristaux aromatiques étudiés, la dissociation des molécules excitoniques conditionne les variations des photocourants avec la température. Dans cette hypothèse, la constance des rapports E^+/B et E^-/B ainsi que leur ordre de grandeur sont expliqués : l'énergie d'activation des photocourants est celle de dissociation des molécules excitoniques.

Puisque pour tous les cristaux étudiés, σ est constant et voisin de l'unité, tous les rapports E^+/B et E^-/B qui sont déterminés par la valeur de σ sont constants et égaux à quelques centièmes.

En conclusion, si nous n'avons aucun argument permettant de choisir de façon catégorique un mécanisme précis, un fait expérimental est à retenir de tout ce qui précède : les énergies d'activation des photocourants sont reliées à des quantités (les constantes B) qui jusqu'alors n'avaient été déterminées que par l'étude des spectres optiques d'absorption et dans l'hypothèse d'un exciton de Wannier. Cela, répétons-le, confirme à notre avis la réalité physique des quantités B et, partant, le choix du modèle d'exciton dans les cristaux organiques.

§§§

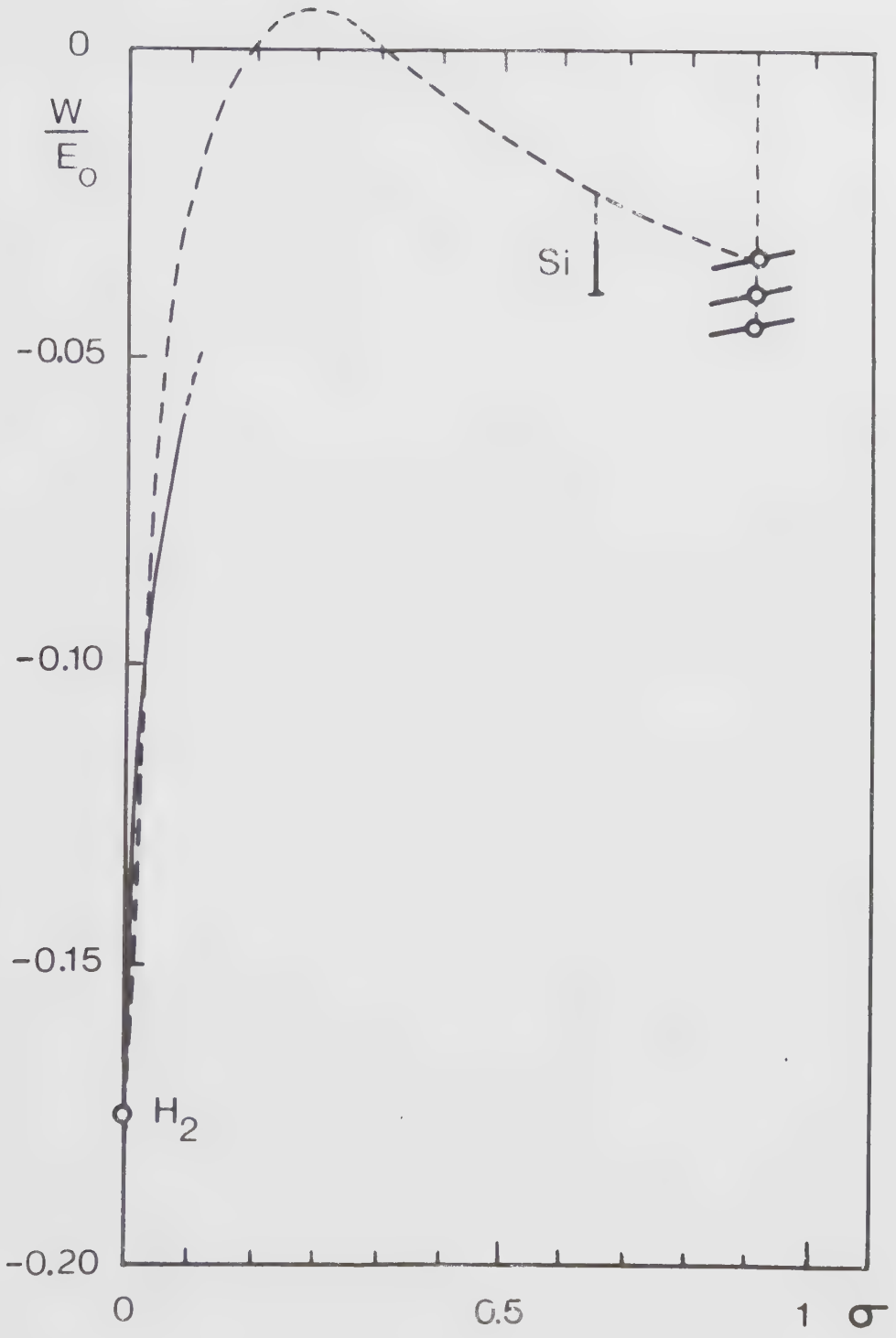


Figure 27 : Détermination du rapport des énergies de dissociation des molécules excitoniques sur les énergies de liaison des excitons d'après WEHNER /69/

CHAPITRE III

QUELQUES AUTRES FAITS EXPERIMENTAUX

Nous allons parler, dans ce chapitre, des résultats de quelques expériences qui ont été réalisées sur des cristaux aromatiques. Nous donnons pour chacune d 'entre elles une interprétation utilisant le modèle d'exciton de Wannier mais ce n'est souvent pas la seule interprétation possible. A ce titre, les résultats donnés ici ne peuvent être considérés comme une preuve de l'existence de l'exciton de Wannier dans les cristaux aromatiques : les résultats sont simplement explicables par ce modèle d'exciton. Nous insistons sur ce point qui établit donc une différence entre ces résultats et ceux qui ont été donnés dans les Chapitres précédents (comme la position des bandes de conductivité) et qui, à notre avis,étaient une preuve de la justesse du modèle d'exciton.

A. EXPERIENCES DE POLARISATION

I. GENERALITES

BATT, BRAUN & HORNIG /67/ ont mesuré les énergies d'activation des photocourants de l'anthracène sous une excitation lumineuse pulsée ; ils trouvent des énergies d'activation voisines de 0,06 eV et utilisent, pour interpréter leurs résultats, une hypothèse dont nous avons parlé au Chapitre II, B, de la troisième partie : celle de l'ionisation de paires électron-trou (paires e-t). Les distances de séparation électron-trou qu'obtiennent ces auteurs sont de l'ordre de grandeur des rayons excitoniques habituellement trouvés pour des excitons de Wannier dans les cristaux aromatiques (quelques dizaines d'Angströms). Si au Chapitre II de la troisième partie nous n'avons pu conclure en faveur de ce mécanisme pour expliquer nos résultats concernant l'étude des énergies d'activation des cristaux purs, les expériences qui vont être décrites plus bas peuvent être interprétées par la présence de paires électron-trou d'une durée de vie assez longue et qui sont alors pour nous des excitons de faible nombre quantique principal n (nous rappelons que ces niveaux énergétiques ne sont pas observés sur les spectres d'absorption optique ce qui indique que leur probabili-

té de transition est faible, en accord avec l'hypothèse d'une longue durée de vie).Les phénomènes dont nous parlons sont ceux de polarisation et de dépolarisation; nous nous intéresserons plus spécialement aux cristaux d'anthracène et de naphtalène.

KOMMANDEUR & SCHNEIDER /73/ puis LYONS & MACKIE /27/ ont étudié l'établissement des photocourants lorsqu'on illumine brusquement des cristaux préalablement soumis à une différence de potentiel. Après un régime transitoire où le courant passe par un maximum, le photocourant prend une valeur d'équilibre constante dans le temps. C'est par l'observation de ces phénomènes que nous pensons pouvoir atteindre ce qui limite le courant dans le cristal en régime permanent. Nous appellerons "polarisation" l'ensemble des phénomènes qui limitent l'intensité des photocourants en régime permanent; les mots de polarisation et dépolarisation perdent ainsi les sens particuliers qu'on leur accord généralement dans la théorie des diélectriques.

Nous avons remarqué que si l'on part d'un état où le photocourant a une valeur stable I lorsqu'il est illuminé, si l'on interrompt l'illumination pendant un temps t, lors d'une nouvelle illumination, le courant passe par un maximum I_M avant de reprendre sa valeur initiale I (voir Fig.28a). L'intensité I_M dépend du temps d'obscurité t suivant une fonction croissante. L'interprétation de ce phénomène est le fondement de nos mesures : pendant le temps t la polarisation est détruite. lorsqu'on illumine de nouveau le cristal, le champ électrique effectif est plus important, le courant est donc plus fort, il atteint la valeur I_M jusqu'à ce que la polarisation se rétablisse pour ramener le courant à sa valeur d'équilibre I.

Ainsi, en mesurant I_M pour divers temps d'obscurité t, on pourra suivre dans le temps la cinétique de la destruction de la polarisation. En traçant le graphe donnant I_M en fonction des temps d'obscurité t, on s'aperçoit que ces quantités satisfont la relation :

$$(12) \quad I_M = I + A \left(1 - \exp - t/\tau \right)$$

où A est une constante qui dépend de la tension appliquée au cristal et de l'éclairement de celui-ci; τ une constante de temps.

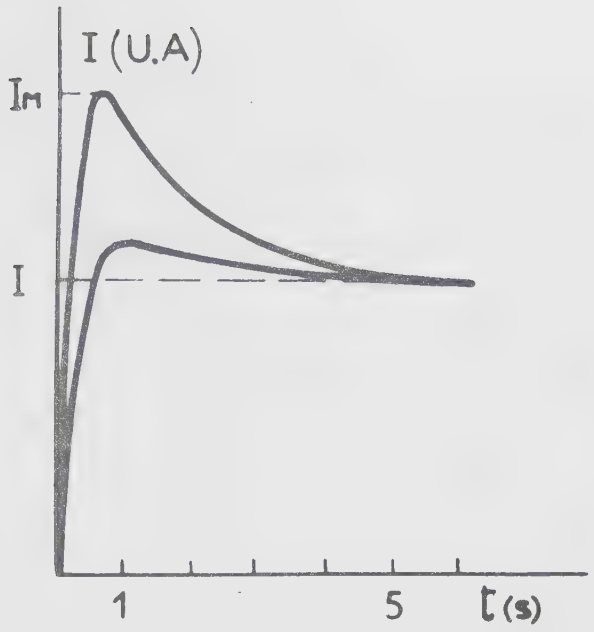


Figure 28 a

Figure 28 b

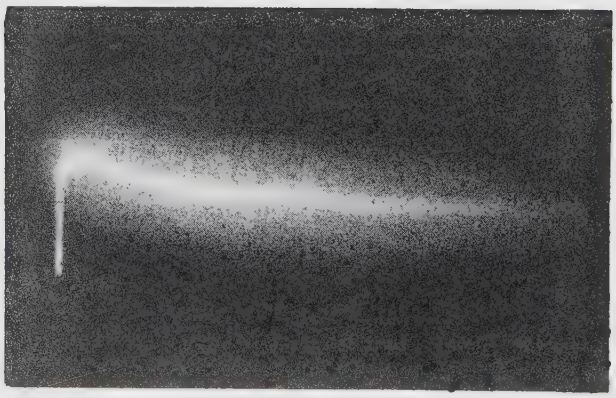


Figure 28 c

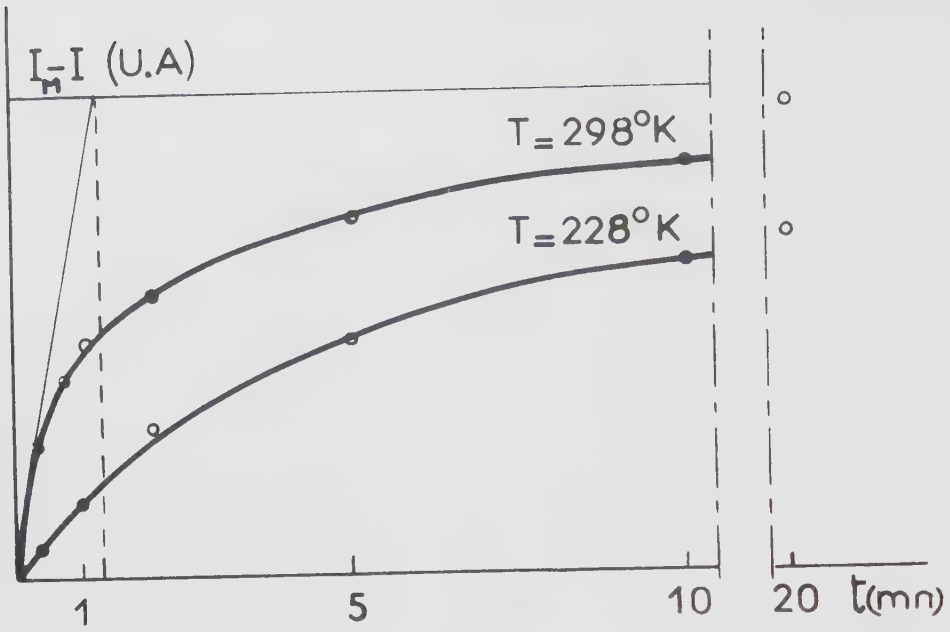


Figure 29 : Détermination des constantes τ de dépolarisation

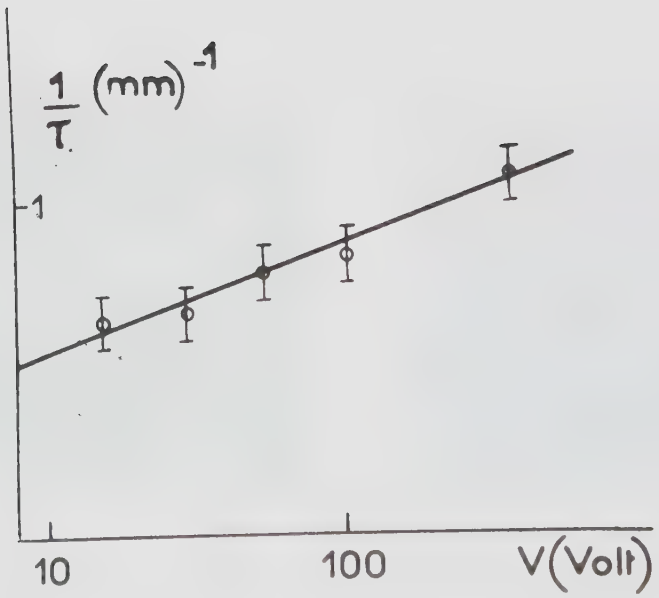


Figure 30

II. MESURES ET RESULTATS /74/

La cellule utilisée ainsi que le dispositif expérimental sont analogues à ceux que nous avons utilisés pour la détermination des énergies d'activation à cela près que nous observons le régime transitoire d'établissement des photocourants après un temps d'obscurité sur l'écran d'un oscilloscope connecté à une sortie du picoampèremètre. Les cristaux de naphtalène et d'anthracène étudiés ont des épaisseurs variant de 200 μ à 2 mm. (Les cristaux épais sont taillés dans une masse monocristalline). Nous reproduisons (Figures 28 b et 28 c) deux photographies de l'écran de l'oscilloscope montrant l'établissement des photocourants pour deux temps d'obscurité différents. Nous travaillons sur des courants de 10^{-7} à 10^{-9} A. Pour les calibres utilisés, le temps de montée du picoampèremètre et de l'oscillographe sont bien inférieurs aux temps d'établissement des photocourants qui sont de l'ordre de la seconde. Mesurant I_M et I pour une tension V, une excitation lumineuse de nombre d'onde ν' et une température T, nous pouvons tracer les courbes donnant $I_M - I$ en fonction des temps d'obscurité t. Nous vérifions alors la relation 12 qui peut s'écrire :

$$(13) \quad I_M - I = A(V, \nu') \left(1 - \exp - t/\tau \right)$$

Les courbes $I_M - I = f(t)$ sont indiquées dans le cas de l'anthracène sur la figure 29. A partir de ces courbes, on détermine les constantes de temps τ par la projection de l'intersection de la tangente à l'origine des courbes avec leur asymptote sur l'axe des temps (voir figure 29).

1°) Influence de la tension appliquée

Nous donnons (figure 30) les variations de $1/\tau$ en fonction de la tension appliquée à une lame d'anthracène de 400 μ d'épaisseur. L'étude est faite au voisinage d'un champ électrique moyen de 1700 V/cm. On constate que les divers points de mesure se répartissent autour d'une droite.

2°) Influence de la température

Les autres conditions expérimentales étant fixées, on constate que τ varie exponentiellement en fonction de 1/T. La figure 31 donne les varia-

tions de Log τ en fonction de 1000/T pour une lame d'anthracène excitée par une bande spectrale entourant λ = 4000 Å et pour une lame de naphtalène excitée en lumière totale de la lampe à Xénon.

3°) Influence du domaine spectral d'excitation /21/

Dans le cas de l'anthracène suffisamment photoconducteur, nous avons pu utiliser un monochromateur et étudier l'établissement des photocourants en fonction des temps d'obscurité pour diverses radiations excitatrices. Nous faisons l'étude dans le cas du courant I^+ (électrode positive éclairée) et la courbe $\Delta I^+/I^+ = (I_M^+ - I)/I^+ = f(\nu')$ indique que les phénomènes étudiés n'apparaissent que dans le domaine spectral qui précède la forte absorption optique (voir figure 32).

III. L'INTERPRETATION

1°) L'ionisation des paires électron-trou (paires e-t)

Ayant fourni toutes les observations expérimentales du paragraphe précédent, nous pouvons revenir sur l'idée des paires e-t de BATT & Coll. /67/ et essayer d'interpréter les faits.

Avant cela, il est nécessaire de donner quelques détails sur l'interprétation de BATT & Coll. Ces auteurs admettent qu'après l'acte initial de photoexcitation,des paires e-t liées essentiellement par des forces de Coulomb sont formées; c'est l'ionisation de ces paires qui conditionne la photoconductivité.

Ils utilisent alors les résultats obtenus pour les ions par ONSAGER /75/ /76/; les calculs donnent la probabilité pour qu'une paire e-t s'ionise. En se limitant au 2ème ordre en ce qui concerne le champ électrique, cette probabilité est :

$$(14)\quad f(r,\theta) = \exp\left(-\frac{2q}{r}\right).\left[1+2\beta\, q(1+\cos\theta) + \beta^2 q(q-r)(1+\cos\theta)^2\right]$$

avec :

r : distance de séparation e-t

θ : orientation de la paire par rapport au champ électrique E

$q = e^2/2\varepsilon kT$: (ε : permittivité diélectrique du milieu ; ε = 3 d'après BATT & Coll).

$\beta = eE/2kT$ (e étant la charge électronique)

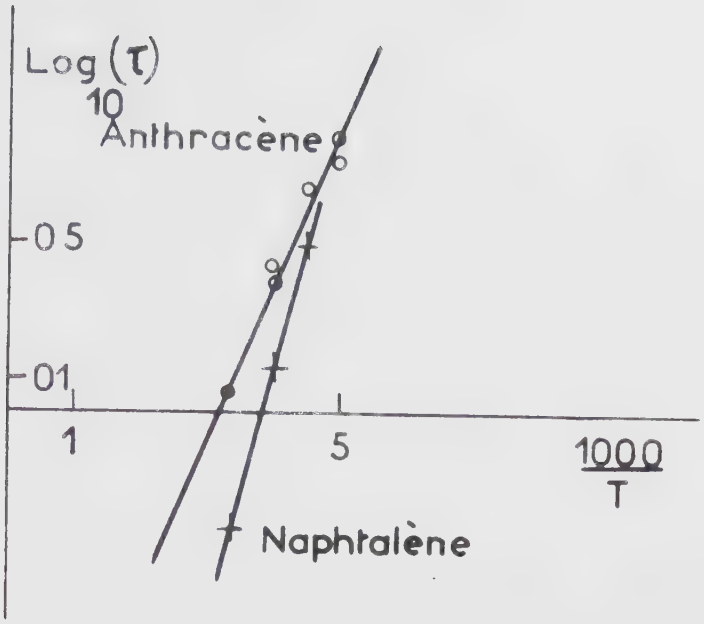


Figure 31 : Influence de la température sur les constantes τ

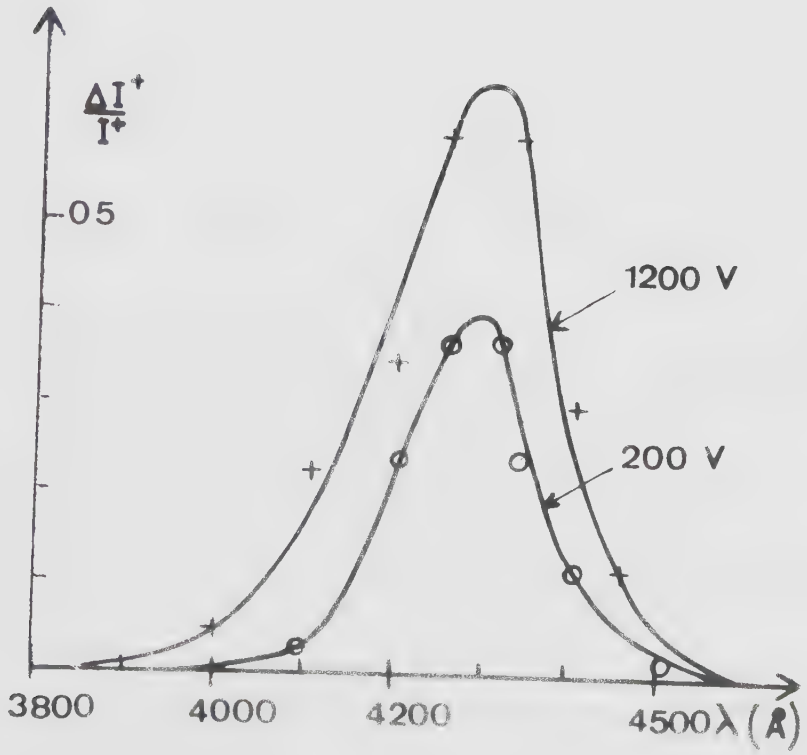


Figure 32

Φ_o étant le rendement quantique d'ionisation d'une paire, le rendement quantique de création des porteurs de charge est donné par :

$$\Phi = \Phi_o \int g(r,\theta)\ f(r,\theta)\ d\tau$$

où $g(r,\theta)$ est une distribution des paires suivant r et θ.

BATT & Coll. fixent uniformément la distance de séparation des paires e-t à $r = r_o$ et prennent donc comme distribution $g(r,\theta)$

$$g(r,\theta) = (4\pi r_o^2)^{-1}\ \delta(r-r_o) \qquad \delta \text{ étant la distribution de Dirac.}$$

Il est à noter que la distribution choisie ne tient pas compte de l'orientation des paires par rapport au champ électrique. Nous avons essayé d'améliorer le calcul /77/ en utilisant la distribution

$$g(r,\theta) = K\ \delta(r-r_o)\ \exp \alpha \cos\theta$$

avec :

$$(15)\quad \alpha = \frac{er_o}{kT} E$$

La normalisation fixe la constante K; il vient ainsi :

$$(16)\quad g(r,\theta) = \frac{1}{2\pi\ r_o^2}\ \frac{\alpha}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}}\ \delta(r-r_o)\ \exp\ (\alpha \cos\theta)$$

La distribution que nous choisissons n'est autre que la distribution de Langevin pour la théorie classique du paramagnétisme, transposée ici pour des interactions champ-dipôle électrostatique.
Pour effectuer le calcul de Φ nous prenons :

$$f(r,\theta) = \exp\ (-\frac{2q}{r}).\left[1 + 2\beta q + \beta^2 q(q-r) + 2\beta q \cos\theta\right]$$

Nous négligeons ainsi dans la relation 14 les termes en $\cos\theta$ de $(1+\cos\theta)^2$ qui introduiraient avec la distribution $g(r,\theta)$ adoptée des termes d'ordre supérieur à 2 en ce qui concerne le champ électrique.

Ainsi :

$$\Phi = \frac{\Phi_o}{2\pi r_o^2} \frac{\alpha}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} \iint \exp\left(-\frac{2q}{r}\right) f(r,\theta) \exp \alpha \cos\theta \cdot 2\pi r^2 \sin\theta \, dr d\theta$$

Après intégration sur r, l'intégrale en θ qui reste à calculer se décompose en une somme d'intégrales qui apparaissent dans le développement de la théorie du paramagnétisme de Langevin.

Le calcul aboutit à :

$$\Phi = \Phi_o \exp\left(-\frac{2q}{r_o}\right) \left[1 + 2\beta q + \beta^2 q(q-r) + 2\beta q \, L(\alpha)\right]$$

où $L(\alpha)$ est la fonction de Langevin : $L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha}$

α est généralement assez faible pour que $L(\alpha) \simeq \frac{\alpha}{3}$. En explicitant les divers termes, le résultat se met sous la forme :

$$\Phi = \Phi_o \exp\left(-\frac{e^2}{\varepsilon r_o kT}\right) \left[1 + \frac{e^3 E}{2\varepsilon k^2 T^2} \left(1 + \frac{r_o e E}{3kT} + \frac{e^3 E}{8\varepsilon k^2 T^2}\right)\right]$$

BATT & Coll. obtenaient :

$$\frac{\Phi}{\Phi_o} \cdot \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon r_o kT}\right) = 1 + pE \qquad \text{avec} \qquad p = \frac{e^3}{2\varepsilon k^2 T^2}$$

Notre calcul qui tient compte de l'orientation des paires fournit, si on effectue des mesures au voisinage d'un champ électrique moyen E_o :

$$\frac{\Phi}{\Phi_o} \cdot \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon r_o kT}\right) = 1 + \frac{e^3 E}{2\varepsilon k^2 T^2} \left(1 + \frac{r_o e E_o}{3kT} + \frac{e^3 E_o}{8\varepsilon k^2 T^2}\right)$$

soit

$$\frac{\Phi}{\Phi_o} \cdot \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon r_o kT}\right) = 1 + p'E$$

avec :

$$(17) \quad p' = \frac{e^3}{2\varepsilon k^2 T^2} \left(1 + \frac{r_o e E_o}{3kT} + \frac{e^3 E_o}{8\varepsilon k^2 T^2}\right)$$

Le coefficient p qui donne la pente de la droite représentant $\frac{\Phi}{\Phi_o} \cdot \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon r_o kT}\right)$

en fonction du champ électrique, est donc augmenté. Indiquons tout de suite l'incidence de cette correction sur l'accord des résultats des expériences de BATT et Coll. avec la théorie. Ces auteurs ont tracé les courbes donnant $1/\tau$ en fonction du champ électrique appliqué. Ils obtiennent des droites et déterminent ainsi expérimentalement le coefficient p, soit :

$$p = 5{,}2.10^{-5} \pm 1.10^{-5} \text{ cm/V}$$

La théorie que ces auteurs ont faite sans tenir compte de l'orientation des paires donne la valeur :

$$p = 3{,}6.10^{-5} \text{ cm/V}$$

alors qu'en utilisant les résultats de notre calcul, nous obtenons la valeur théorique de :

$$p = 5{,}05.10^{-5} \text{ cm/V}$$ (par utilisation de la formule 17)

Notre choix de la distribution $g(r,\theta)$ permet donc de mieux accorder les résultats expérimentaux de BATT et Coll. avec les prévisions théoriques. Ce modèle reste cependant un modèle simplifié et la correction que nous apportons est, par excès, pour des résultats d'expériences faites à basse température.

A la lumière de ces considérations, nous allons essayer d'interpréter maintenant nos résultats expérimentaux concernant nos expériences de polarisation.

2°) L'interprétation des résultats expérimentaux

Diverses hypothèses sont envisagées pour expliquer la "polarisation interne", la nature des charges piégées et la répartition spatiale de celles-ci dans le cristal /73/ /78/ /79/. Il a été d'autre part noté que toute production de charges libres à l'intérieur du cristal est capable de décharger la polarisation /81/ en neutralisant les charges piégées. Quant à nous, nous admettrons que, lors de l'illumination, des paires e-t sont présentes dans le cristal, qu'elles ont une longue durée de vie; pendant le temps d'obscurité, ces paires s'ionisent et déchargent la polarisation. Φ

étant le rendement d'ionisation des paires, étant donné le mécanisme choisi, nous interprétons nos résultats en admettant que les constantes de temps de dépolarisation τ sont inversement proportionnelles aux rendements d'ionisation Φ. Nous allons donc voir si le modèle et les conséquences qui en découlent expliquent les variations des quantités $1/\tau$.

Tout d'abord, en ce qui concerne l'influence de la tension V appliquée (i.e l'influence du champ électrique appliqué), la théorie faite plus haut prévoit que $1/\tau$ varie proportionnellement à 1 + pE, à température constante. Effectivement, les courbes $1/\tau = f(V)$ sont bien des droites (voir figure 30). Un fait important est à noter : la pente p de ces droites n'est pas un coefficient "ajustable" la théorie donnant :

$$p = \frac{e^3}{2\varepsilon k^2 T^2} \qquad \text{d'après BATT \& Coll. /67/}$$

$$p = \frac{e^3}{2\varepsilon k^2 T^2}\left[1 + \frac{r_o e E_o}{3kT} + \frac{e^3 E_o}{8\varepsilon k^2 T^2}\right] \quad \text{en utilisant notre correction /77/}$$

En effectuant un calcul numérique dans nos conditions expérimentales (à la température ambiante pour un champ électrique moyen E_o = 1700 V/cm), la formule 17 donne :

$$p = 3{,}8.10^{-5} \text{ cm/V}$$

alors qu'expérimentalement, pour un cristal d'anthracène, nous mesurons :

$$p = 4 \pm 1.10^{-5} \text{ cm/V}$$

(La distance de séparation r_o des paires utile pour le calcul de p est calculée plus bas).

D'autre part, pour une tension donnée, lorsque la température varie, la formule :

$$(18) \quad \Phi = \Phi_o \exp\left(-\frac{e^2}{2r_o kT}\right) \cdot \left[1 + p'E\right]$$

indique que Log Φ varie linéairement avec 1/T (en fait le paramètre p varie

aussi avec la température mais nous ne tenons compte que des variations de l'exponentielle qui sont beaucoup plus importantes). Effectivement on observe bien une variation linéaire de Log τ en fonction de 1000/T aussi bien pour l'anthracène que pour le naphtalène (voir figure 31); les énergies d'activation sont respectivement pour ces corps de 750 et 1100 cm^{-1} (en prenant $\varepsilon = 3$, on obtient $r_o = 50$ Å pour l'anthracène et $r_o = 36$ Å pour le naphtalène).

Enfin, le fait (voir figure 32) que les phénomènes de dépolarisation ne se manifestent que dans la zone spectrale qui précède la forte absorption optique (zone où sont situés les niveaux excitoniques de faible nombre quantique principal n, et donc de longue durée de vie) est en accord avec nos hypothèses qui font des paires e-t des excitons de faible énergie dont les probabilités de transition sont trop faibles pour qu'ils puissent être observés sur les spectres d'absorption optique.

III. CONCLUSION

Les phénomènes de polarisation ont pu être expliqués par la présence d'excitons de longue durée de vie dont l'ionisation conditionne la cinétique de dépolarisation.

Dans le cas de l'anthracène, un accord numérique est réalisé entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux.

De plus, les distances de séparation électron-trou correspondent à des excitons fortement liés et donc de nombre quantique principal faible, auxquels on attribue généralement une longue durée de vie puisque leurs probabilités de transition optique sont faibles.

B. LES COURBES DE REPONSE SPECTRALE DE PHOTOCONDUCTIVITE

Nous donnons, ici, les résultats et nous discutons les renseignements que fournit l'analyse des courbes de réponse spectrale de photoconductivité. Nous exposons tout d'abord le cas de l'anthracène pour lequel nous proposons un modèle, puis nous indiquons les résultats obtenus pour les autres cristaux.

I. L'ANTHRACENE : MESURES ET RESULTATS /82/

Sur la figure 33, nous donnons les caractéristiques courant-longueur d'onde d'un cristal d'anthracène de 1 mm d'épaisseur éclairé au travers d'un monochromateur Jarrel Ash par la lampe à Xénon. La cellule utilisée est décrite au Chapitre II de la deuxième partie. Nous enregistrons de façon continue les photocourants lorsque les longueurs d'onde varient.Nous nous intéressons au domaine spectral qui s'étend de 20000 à 28000 cm^{-1} que nous divisons en deux zones : la zone I de 20000 à 25000 cm^{-1} (zone de faible absorption optique), la zone II de 25000 à 28000 cm^{-1} (zone de forte absorption optique).

L'analyse des courbes de la figure 33 indique que les deux photocourants I^+ et I^- (électrode positive ou négative éclairée) sont structurés. KOMMANDEUR /80/, LYONS /27/ et COMPTON & Coll. /64/ ont d'ailleurs déjà remarqué l'existence d'un photocourant dans la région qui précède la forte absorption optique. POPE & Coll. /35/ ont émis l'hypothèse que ce courant n'était pas intrinsèque au cristal mais provenait de la photoémission d'une électrode. Quant à nous, ayant utilisé des électrodes de nature différente, nous avons constaté que ce courant n'était pas modifié, ce qui semble pouvoir exclure l'hypothèse précédente.

Les enregistrements obtenus pour diverses tensions indiquent que les bandes de la zone I diminuent relativement d'intensité par rapport aux bandes de la zone II lorsqu'on élève la tension appliquée au cristal.Ainsi, aux tensions faibles, les caractéristiques sont très différentes (surtout dans la zone I) des courbes d'absorption; en élevant la tension on peut suivre l'évolution des intensités relatives des diverses bandes et on constate que l'élévation de la tension modifie sur place les intensités des pics de photocourant et même aux tensions élevées un examen attentif des caractéristiques montre qu'une structure subsiste dans la zone I.

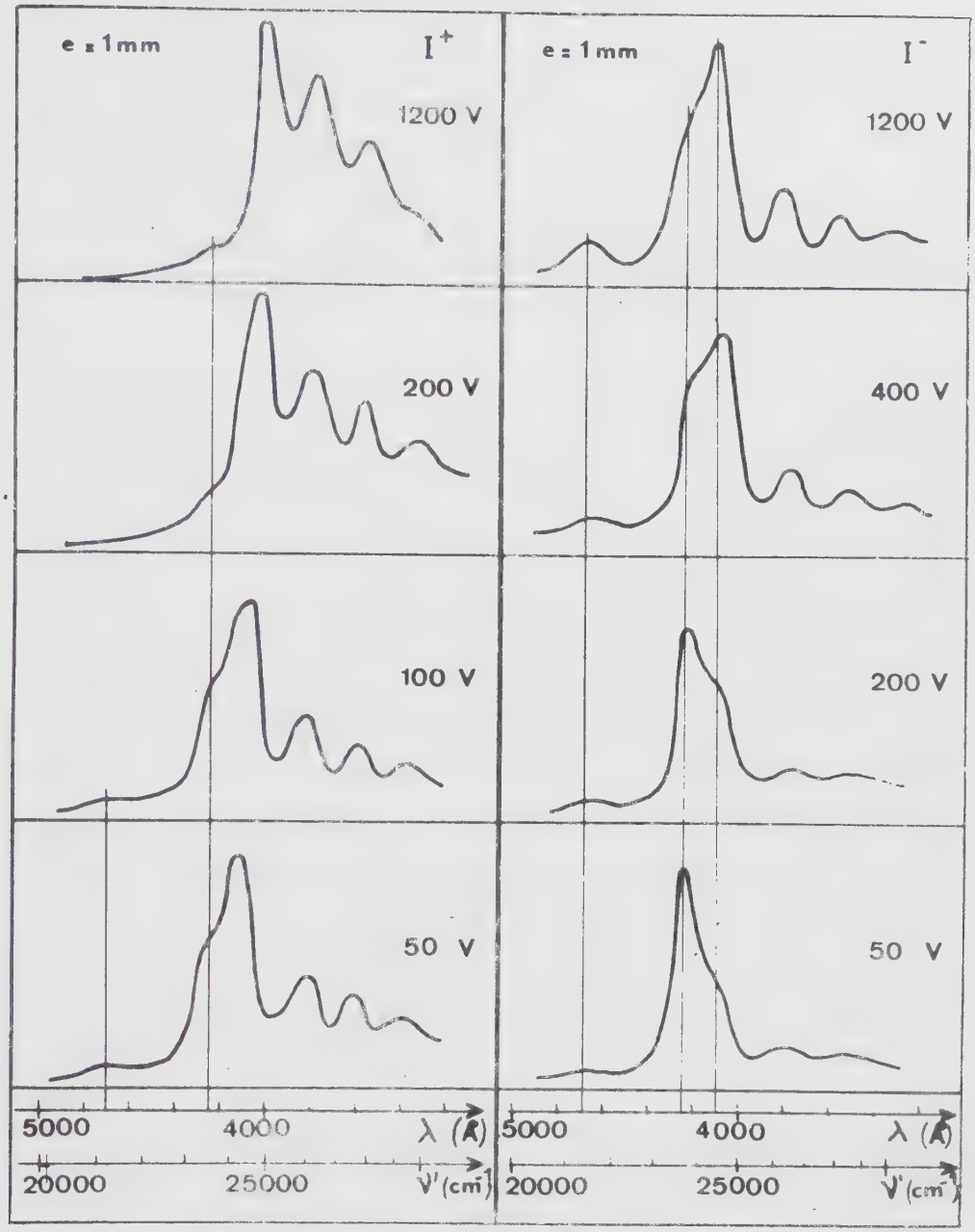


Figure 33 : Influence du champ électrique sur la forme des courbes de réponse spectrale dans le cas de l'anthracène.

L'examen des courbes (voir figure 33) permet de fixer dans la zone I, quatre "niveaux" situés à 4010, 4100, 4250, 4700 Å. L'évolution des caractéristiques peut être expliquée à partir de ces quatre pics de photocourant si l'on admet que la tension appliquée en modifie les intensités relatives.

En prenant des cristaux plus épais, on observe les mêmes phénomènes que pour des cristaux fins en utilisant des tensions plus fortes, ce qui montre une influence déterminante du champ électrique et non de l'épaisseur.

Dans la zone II, I^+ suit bien la courbe d'absorption optique; I^- mal structuré aux faibles tensions, se rapproche de plus en plus de la courbe d'absorption optique lorsque l'on élève la tension.

KOMMANDEUR /80/ émet l'hypothèse que les courants dans la zone I sont surtout dus à des défauts naturels ou provoqués dans les cristaux;cela laisserait supposer que les quatre "niveaux" détectés dans la zone I sont extrinsèques. Il est bon de noter, à ce propos, que le pic situé vers 4700Å, observé pour I^- est très renforcé en utilisant des cristaux épais et en élevant la tension; son comportement est donc différent de celui des autres pics. Vers 4700 Å, la lampe à Xénon possède d'autre part une bande d'émission, nous avons donc réétudié ce pic en prenant comme source une lampe à ruban de tungstène : le pic existe toujours mais est alors très affaibli. Il est difficile de dire si ce pic de 4700 Å est intrinsèque ou bien dû effectivement à un effet parasite dont l'importance est accrue par l'épaisseur. Pour l'anthracène qui ne donne pas de spectres bien résolus à basse température, nous n'avons pas les valeurs des constantes de Wannier A et B d'une éventuelle série hydrogénoïde. En supposant que les quatre niveaux (4010, 4100, 4250, 4700 Å) soient les manifestations de niveaux excitoniques, (point que nous discutons ci-dessous), si l'on fixe la position du niveau $n = \infty$ infini à 25500 cm^{-1} (au voisinage de la transition électronique) les trois premiers niveaux peuvent être interprétés comme les niveaux $n = 4$, 3 et 2 de la série quasihydrogénoïde :

$$\nu' = A - B/n^2 \quad \text{avec} \quad A = 25500\ cm^{-1} \quad \text{et} \quad B \text{ voisin de } 8000\ cm^{-1}$$

Les deux valeurs de A et B sont bien entendu déterminées de façon peu précise. Comme nous l'avons signalé au Chapitre III de la première partie, ce couple de valeurs se place sur la courbe générale B = f(A) obtenue d'après

les résultats des spectres optiques. Le niveau λ = 4700 Å (qui serait le niveau n = 1) est situé à 3800 cm^{-1} au-dessus du niveau n = 1 prévu par la formule hydrogénoïde. Nous ne pouvons affirmer que ce niveau soit effectivement intrinsèque au cristal; on peut cependant remarquer que pour PbI_2 (série $\nu' = 2{,}5677 - 0{,}1418/n^2$ eV /5/), le niveau n = 1 est observé à 0,08 électron-volt au-dessus du niveau prévu, soit d'une quantité qui dépasse la moitié de la valeur de la constante B.

Ayant donné ces résultats, il est maintenant nécessaire d'essayer de les interpréter :

- par quel mécanisme les niveaux excitoniques se manifestent-ils en photoconductivité ?
- comment se justifie l'influence de la tension sur les intensités relatives des divers pics ?.

Le modèle que nous allons proposer nous servira à interpréter les résultats fournis par l'étude des autres cristaux que l'anthracène. Nous considérons le modèle que nous donnons maintenant avant tout comme une hypothèse de travail.

II. L'INTERPRETATION

Tout d'abord une hypothèse précédemment émise : une polarisation se produit dans les cristaux, des charges sont piégées, elles limitent le champ électrique effectif dans le cristal et donc le photocourant. L'effet de la polarisation croît avec la densité des charges piégées donc avec la tension appliquée au cristal (voir la caractéristique modèle courant tension d'un cristal avec pièges, figure 34 /81/) jusqu'au remplissage de tous les pièges pour une tension élevée où l'effet de la polarisation reste donc constant.

D'autre part, des excitons de faible énergie et de longues durée de vie peuvent ou bien neutraliser ces charges en s'ionisant thermiquement (ce qui diminuera la polarisation) ou bien s'ioniser par collision avec création de porteurs de charges ce qui augmentera aussi le photocourant. On comprend donc que, pour les longueurs d'onde où il y a création de ces excitons, il y ait par ces mécanismes des pics de photocourant.

Dans la zone I, les excitons sont créés en volume et leur nombre reste à peu près constant (il ne dépend que du nombre de photons absorbés

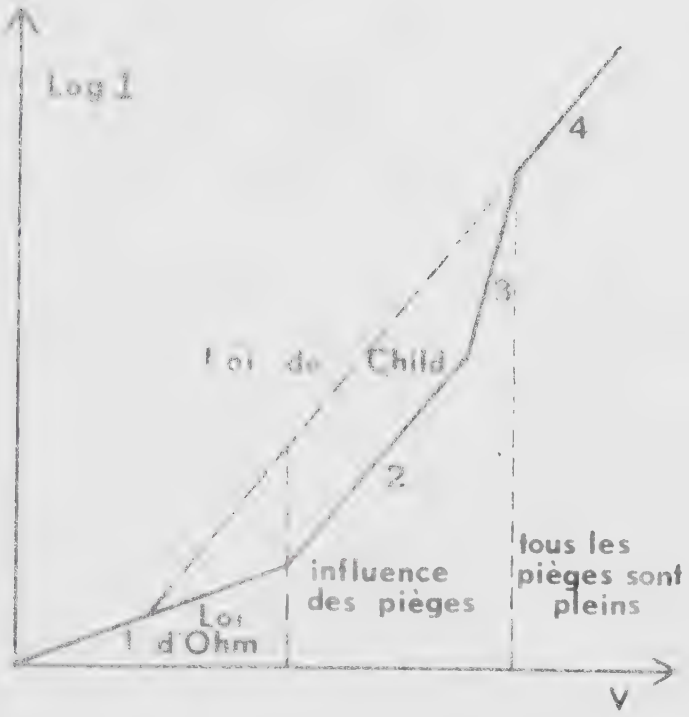
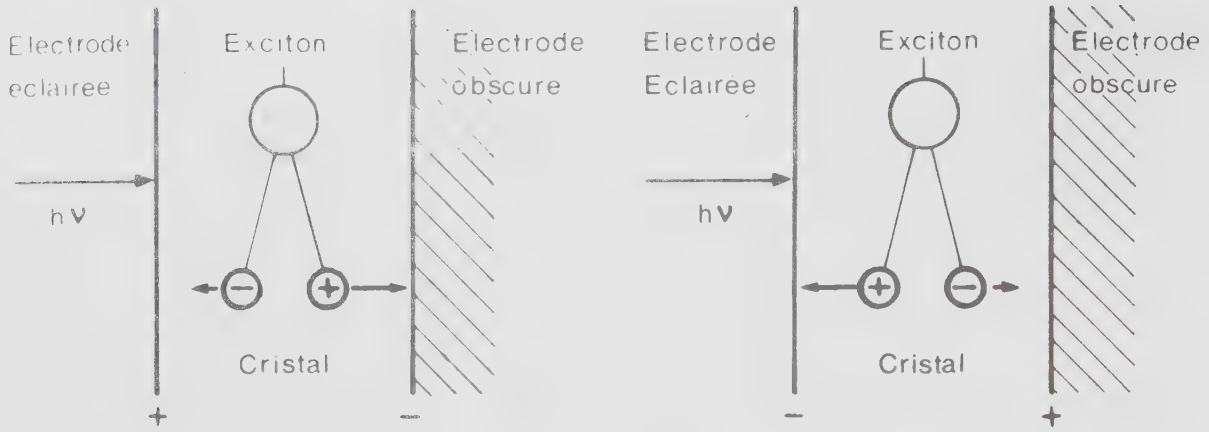
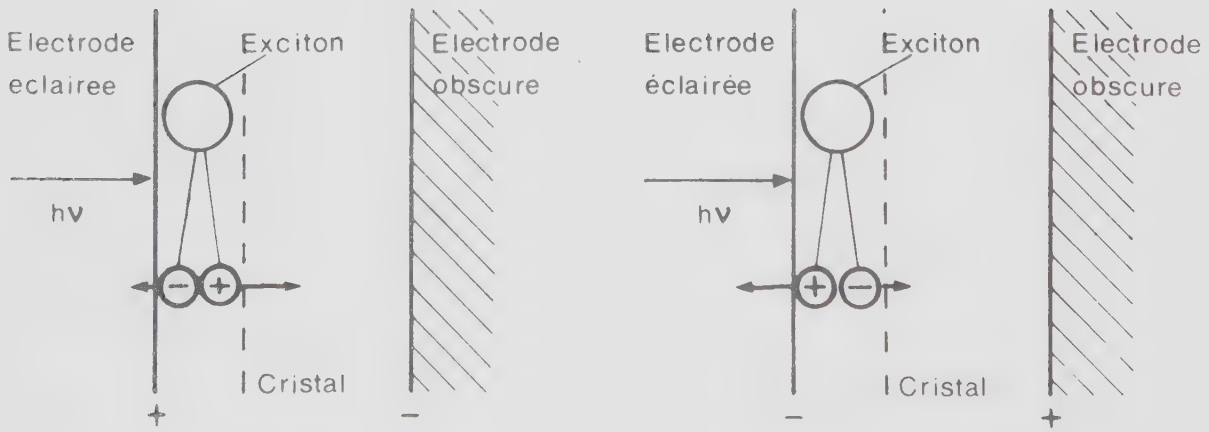


Figure 34 : Caractéristique modèle courant-tension d'un cristal avec pièges /81/



Faible absorption optique : $I^+ \simeq I^-$



Forte absorption optique : $I^+ \gg I^-$

Figure 35

par le cristal); ils créent donc, quelle que soit la tension, un effet à peu près constant. Par contre dans la zone II, les excitons sont créés au voisinage de la surface éclairée, les porteurs de charges ont de grandes chances d'être piégés (ils doivent traverser toute l'épaisseur du cristal) et lorsqu'on élève la tension ce type de courant croît (voir figure 34). En outre, pour des champs électriques intenses, l'ionisation des excitons de grand rayon est plus facile, ce qui explique aussi que les pics de photocourant situés du côté des faibles longueurs d'onde soient renforcés par élévation de la tension.

Les intensités différentes de I^+ et de I^- dans la zone II ont déjà été expliquées /73/ /52/ par le fait que les trous ont des mobilités supérieures à celles des électrons. Dans la zone II, pour le courant I^+ , la conduction se fait par trous et pour I^- par électrons qui ont des mobilités dans le cristal inférieures à celles des trous, ce qui rend bien compte du fait que $I^+ >> I^-$.

Par contre dans la zone I, les excitons étant créés en volume,la distinction entre conduction par trous et par électrons n'est plus nettement tranchée. Pour les deux courants I^+ et I^-, les intensités dans cette zone sont assez voisines (elles ne paraissent plus faibles dans le cas de I^+ que si on les compare aux valeurs que prend ce courant dans la zone II). Nous avons schématisé tous les divers mécanismes dont nous venons de parler sur la figure 35.

En résumé, nous avons pu expliquer qualitativement que :

- les niveaux excitoniques donnent des pics de photocourant,
- les pics situés vers les faibles longueurs d'onde croissent beaucoup plus avec les élévations de tension que les pics situés dans les zones de faible absorption optique. Les pics situés dans les zones de faible absorption seront donc mis en évidence en utilisant des tensions relativement faibles.

Nous allons vérifier ces deux points pour divers cristaux dont, cette fois-ci, nous connaissons les niveaux excitoniques (déterminés par l'étude des spectres optiques).

III. LES AUTRES CRISTAUX /82/

Sur les figures 36, 37, 38 et 39, nous donnons quelques courbes de réponse pour les lames cristallines suivantes :

- phénazine,
- hexaméthylbenzène,
- naphtalène,
- 2-6 diméthylnaphtalène,

dont nous connaissons les séries quasihydrogénoïdes. Nous pouvons donc comparer les positions des maximums de photocourant avec celles des niveaux excitoniques observés sur les spectres ou prévus par les formules.

Le cas du naphtalène, vu la faible résolution en nombre d'onde dans la région spectrale étudiée,n'est pas très instructif. On constate simplement qu'il existe une photoconduction en avant de l'absorption optique qui débute au niveau $n = 3$; ces pics évoluent lorsqu'on augmente la tension de façon analogue à ceux de l'anthracène.

Pour la phénazine (voir figure 36), la conductivité dans la région qui s'étale entre les niveaux prévus $n = 1$ et $n = 2$ reste inexpliquée . Autour du niveau $n = 1$, nous observons une structure (en prenant le soleil comme source lumineuse) qui a pour centre de symétrie le niveau $n = 1$.

Le cas de l'hexaméthylbenzène est beaucoup mieux en accord avec nos prévisions. Les niveaux $n = 1$ et $n = 2$ apparaissent nettement. Pour le 2-6 diméthylnaphtalène, le niveau $n = 1$ est éclaté symétriquement en deux composantes, les niveaux $n = 2$ et $n = 3$ sont discernables malgré des chevauchements.

IV. CONCLUSION

Ainsi pour divers cristaux nous retiendrons que, dans la région de faible absorption optique, il existe des photocourants structurés dont les maximums sont situés sur des niveaux excitoniques.

La question peut se poser de savoir si ces maximums sont bien intrinsèques aux cristaux; on peut en effet penser que des impuretés peuvent être responsables des maximums observés. Tous les corps étudiés ici possèderaient alors des impuretés dont les niveaux sont voisins des seuils d'absorption optique des cristaux purs. D'ailleurs, dans la région spectrale qui pré-

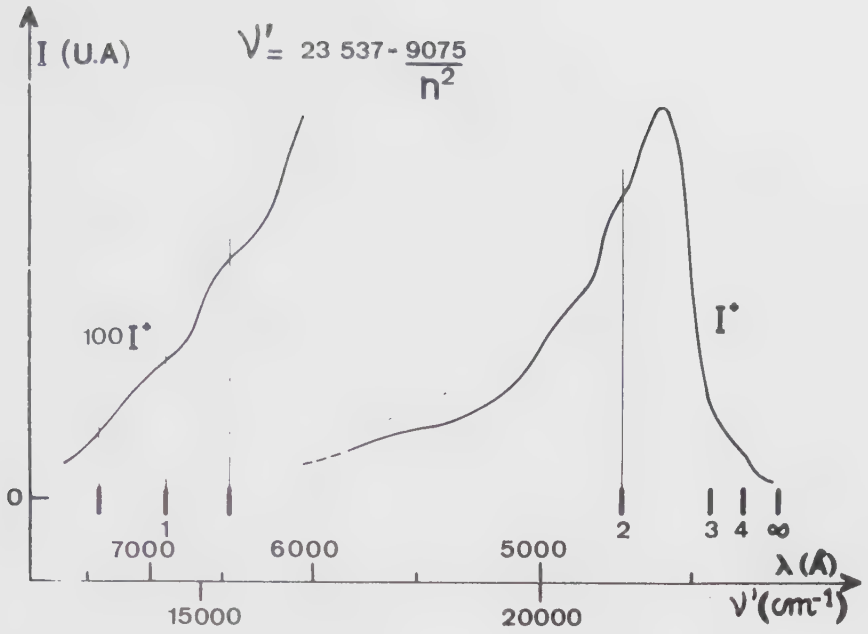


Figure 36 : Courbe de réponse spectrale de la phénazine

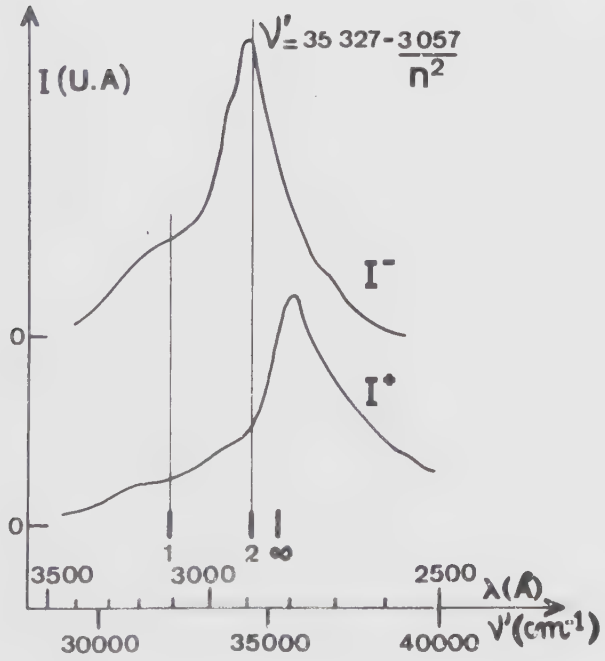


Figure 37 : Courbe de réponse spectrale de l'hexaméthylbenzène

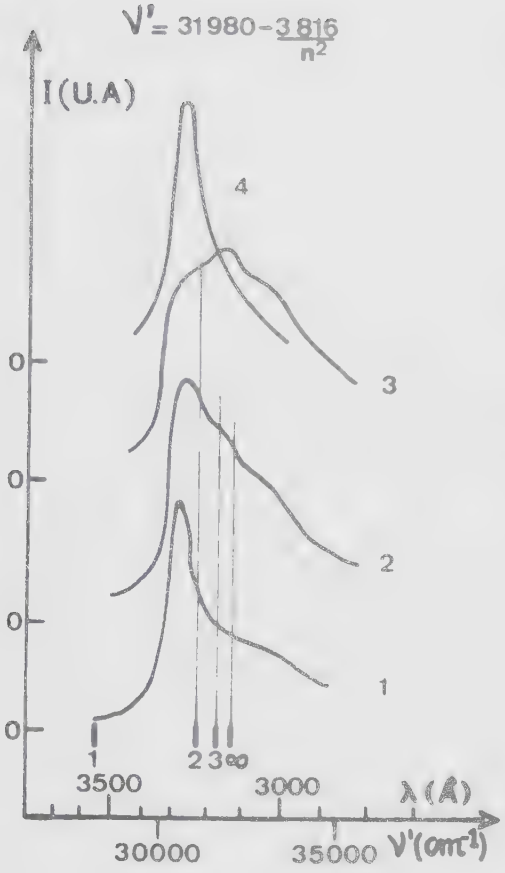


Figure 38 : Courbe de réponse spectrale du naphtalène

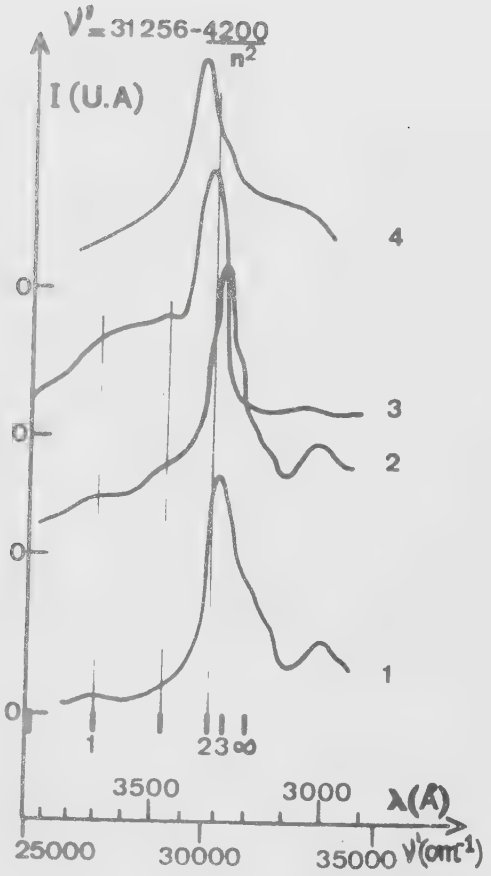


Figure 39 : Courbe de réponse spectrale du 2-6 Diméthylnaphtalène

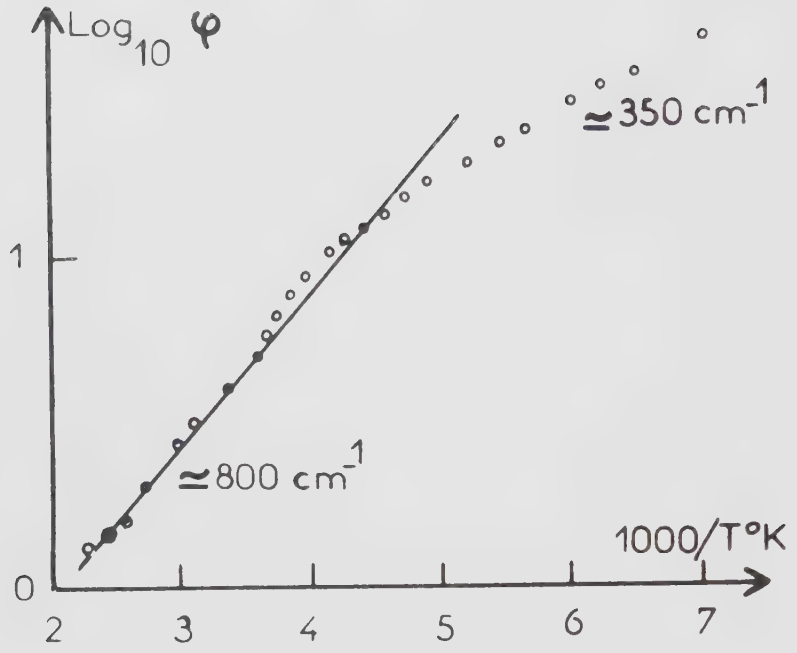


Figure 40

cède la forte absorption optique,diverses anomalies ont été observées;elles concernent par exemple l'effet photovoltaïque du naphtacène /83/ ou un effet photoélectrique externe étudié par BENARROCHE /15/. Attribuer tous ces phénomènes à des niveaux excitoniques n'est certes pas prouvé de façon définitive, mais cela montre au moins que l'étude des propriétés des cristaux aromatiques dans la région spectrale du début de l'absorption optique est un point digne d'intérêt.

C. LA FLUORESCENCE DU NAPHTACENE. EFFET MAGNETIQUE

Bien que faible, la fluorescence du naphtacène (ou tétracène) à l'état cristallin peut être étudiée. En particulier KAZZAZ & ZAHLAN /84/ en ont mesuré l'énergie de "désactivation" (la fluorescence croît lorsqu'on abaisse la température). Dans leur travail, ces auteurs attribuent la fluorescence à un dimère; la position de ce niveau, un peu en avant du spectre d'absorption, a attiré notre attention par le simple fait qu'il pourrait être, dans nos hypothèses, un niveau excitonique de Wannier. En reprenant l'étude de la fluorescence du naphtacène, nous avons en outre pu découvrir un effet magnétique nouveau. Ce dernier peut être aussi bien expliqué par un modèle d'exciton de Wannier que de Frenkel-Davidov. Nous donnons d'abord les résultats expérimentaux, nous présentons ensuite les diverses explications qui, à notre avis, ne permettent pas de conclure définitivement sur la nature de l'effet.

I. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX /85/

Pour ce qui est de la fluorescence, nous avons fait une étude globale en nous intéressant surtout à l'énergie de désactivation de l'intensité totale de la lumière émise. Le dispositif d'étude est décrit au Chapitre VI de la deuxième partie. La figure 40 indique les variations de Log ϕ en fonction de 1000/T, ϕ étant la quantité totale de lumière émise.

Si nos résultats sont qualitativement en accord avec ceux de Kazzaz & Zahlan, dans la région des hautes températures (1000/T variant de 3 à 5), nous déterminons une énergie de désactivation E_1 de 800 cm^{-1} alors que ces auteurs indiquent 1200 cm^{-1}. Aux températures plus basses, l'énergie de désactivation décroît et pour des variations de 1000/T allant de 5 à 7, nous mesurons une énergie voisine de 350 cm^{-1}. Il est possible

que ces deux énergies correspondent en fait à deux phases cristallines différentes /86/.

A notre connaissance, si FRANKEVITCH & Coll. /87/ ont observé un effet magnétique sur la luminescence de recombinaison d'électrons et de trous injectés dans un monocristal de naphtacène, aucun effet magnétique n'avait jusqu'alors été observé sur des cristaux purs.

Nous constatons que des champs magnétiques faibles (de l'ordre du millier de Gauss) augmentent l'intensité de la fluorescence. Le rapport $\Delta\phi/\phi$ (avec $\Delta\phi = \phi_B - \phi$, ϕ_B et ϕ étant les intensités de la fluorescence avec ou sans champ magnétique) est de l'ordre de plusieurs %. La figure 41 indique qu'une saturation de 5% se produit pour un champ voisin de 2000 Gauss. La valeur absolue de l'accroissement relatif est assez difficile à déterminer,elle dépend de l'état des cristaux et surtout du mauvais filtrage de la lumière excitatrice qui, agissant constamment sur la cellule, diminue en apparence l'effet.

La fluorescence est renforcée sur tout le spectre comme nous avons pu le constater au moyen d'un spectromètre. Nous donnons d'ailleurs sur la figure 42 les photographies de deux spectres avec et sans champ magnétique. POPE & Coll. /88/ qui ont entrepris nos mesures ont, pour leur part obtenu des accroissements relatifs de la fluorescence allant jusqu'à 40%.

Dans nos manipulations, la fluorescence était excitée par une bande spectrale entourant la longueur d'onde $\lambda = 3400$ Å. On trouvera sur la figure 43 les résultats de l'étude de $\Delta\phi$ en fonction de la température. En admettant que $\Delta\phi$ vérifie une formule du type :

$$(19) \quad \Delta\phi = \frac{1}{A + B \exp - E_2/kT}$$

par l'étude de la position du point d'inflexion sur la courbe $\phi = f(T)$, nous déterminons $E_2 \simeq 600$ cm^{-1} (voir en annexe). Ces résultats étant donnés, nous les discutons maintenant tout d'abord dans l'hypothèse de l'exciton de Wannier puis nous signalons l'interprétation de GEACINTOV & Coll. /88/.

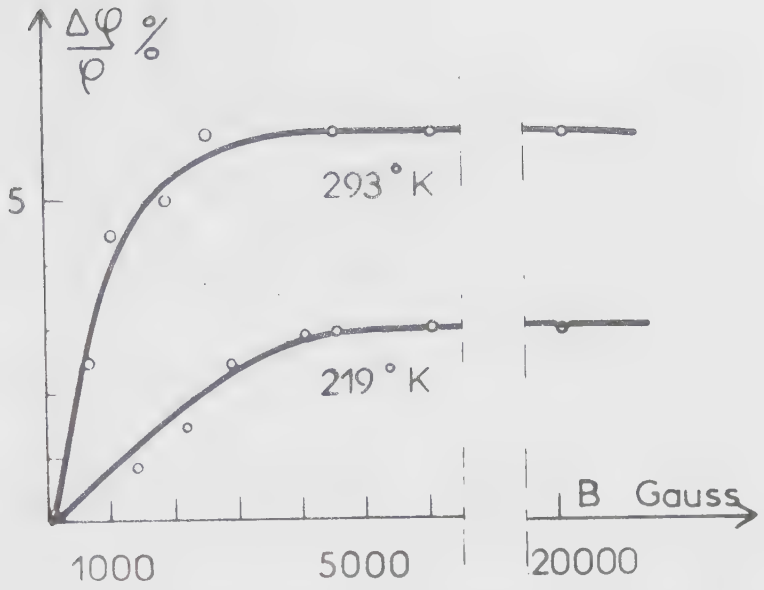


Figure 41 : Variation de l'accroissement relatif de l'intensité de la fluorescence du naphtacène en fonction du champ magnétique

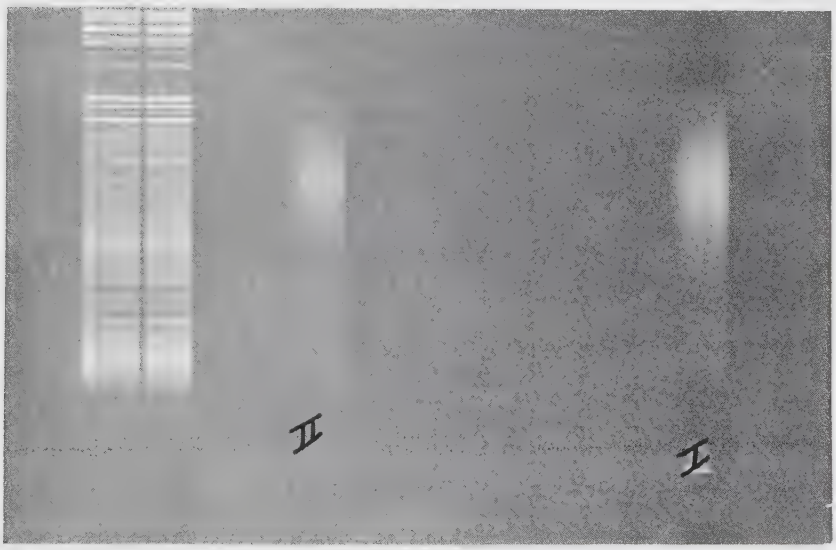


Figure 42 : Photographies de spectres de fluorescence du naphtacène avec (I) et sans (II) champ magnétique

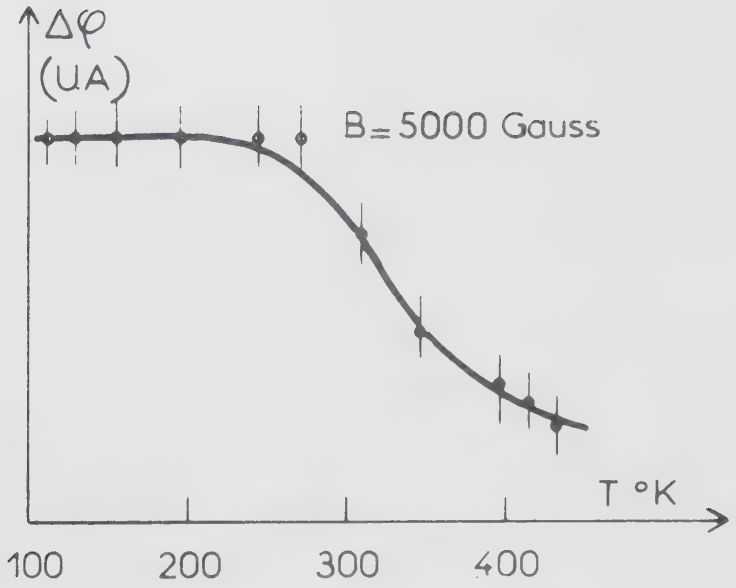


Figure 43 : Variation de l'accroissement absolu de la fluorescence du naphtacène fonction de la température

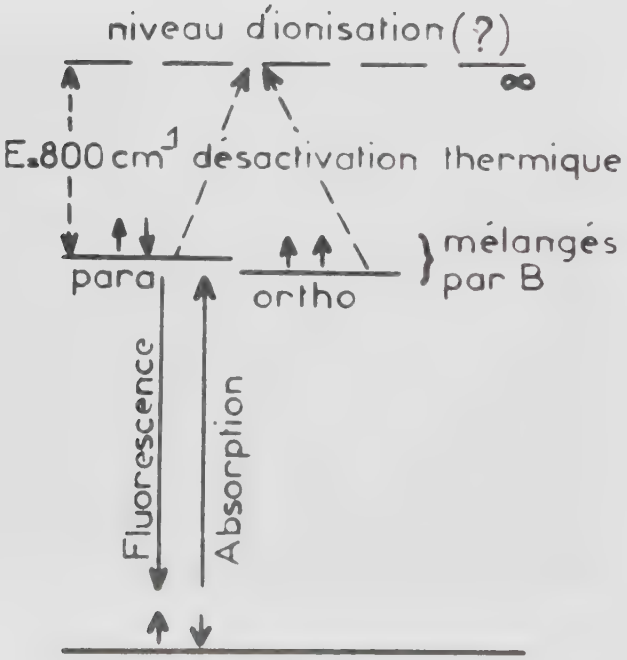


Figure 44

II. L'INTERPRETATION

Tout d'abord, en ce qui concerne la fluorescence elle-même, une loi du type MOTT-GURNEY /89/ explique les résultats expérimentaux.Cette loi est simplement obtenue en supposant qu'il existe au-dessus du niveau fluorescent, un niveau de désactivation dont la nature peut être quelconque.Le rendement de fluorescence que prévoir le mécanisme de Mott-Gurney est :

$$(20) \quad \eta = \frac{1}{1 + a \exp - E_1/kT}$$

Aux températures élevées, une bonne approximation de la relation (20) est :

$$(21) \quad \eta \simeq \frac{1}{a} \exp \left(\frac{E_1}{kT} \right)$$

Cette formule rend compte des résultats que nous a fourni l'étude expérimentale des variations de l'intensité de la fluorescence totale du naphtacène lorsque la température varie. Rappelons que la courbe représentée sur la figure 40 nous a permis, en utilisant l'approximation (21) d'obtenir l'énergie $E_1 = 800\ cm^{-1}$ de désactivation de la fluorescence à haute température.

Notons que la relation déterminée expérimentalement, qui donne les variations de $\Delta\phi$ est voisine de celle de Mott-Gurney. L'étude de $\Delta\phi$ en fonction de la température nous a permis de mesurer A = 1/5 et B = 4/5 en unités arbitraires et $E_2 = 600\ cm^{-1}$ (voir figure 43). Compte tenu de l'imprécision sur la détermination de E_2, on constate quand même que E_2 est voisine de E_1.

D'autre part FRANKEVITCH, dans son étude d'un effet magnétophotogalvanique /90/ de l'anthracène, a admis l'existence d'excitons de Wannier auxquels il a appliqué les résultats de la théorie de positronium /91/ pour ce qui est des effets magnétiques /90/ /92/. Ce modèle du positronium est en accord avec nos hypothèses générales, au moins en ce qui concerne le rapport σ des masses effectives des électrons et des trous; puisque nous avons toujours admis $\sigma \simeq 1$. Nous utiliserons les hypothèses émises par FRANKEVITCH & Coll.

Un exciton peut être dans les deux états de spin ortho et para d'énergies très voisines; la conservation du spin implique la création initiale d'excitons para qui, par interaction avec le réseau se transforment partiellement en états ortho. L'équilibre entre les deux formes est gouverné par leurs poids statistiques et leur durées de vie. Avec FRANKEVITCH nous admettons que la forme para est de durée de vie plus longue. De la théorie de l'atome de positronium, FRANKEVITCH déduit que le champ magnétique B modifie par mélange des états, la population totale d'exciton de :

$$(22) \quad \frac{\Delta n}{n} = \frac{\alpha B^2}{1 + \beta B^2}$$

Cet auteur attend ainsi, dans le cas de l'anthracène, un accroissement de la fluorescence sous l'action du champ magnétique, d'une quantité proportionnelle à Δn. Notons d'ailleurs que la relation 22 a la même forme que la relation proposée par VAN VLECK /93/ pour expliquer l'action d'un champ magnétique sur la fluorescence de la vapeur d'iode. La relation 22 explique bien l'allure des courbes de la figure 41 et en particulier la saturation de l'accroissement de la fluorescence qui se produit lorsque l'on augmente l'intensité du champ magnétique.

En résumé, nous interprétons nos résultats de la façon suivante:

- la fluorescence provient d'un niveau excitonique,
- ce niveau est décomposé en états ortho et para,
- le champ magnétique agit sur l'équilibre des populations ortho et para, en augmentant la population des états qui ont une durée de vie plus courte et qui sont plus fluorescents,
- le niveau excitonique peut se désactiver thermiquement par passage à un niveau supérieur (bande de conductivité?).

Tout ceci est résumé sur le schéma de la figure 44.

Une interprétation toute différente de ces phénomènes est donnée par GEACINTO & POPE /88/ /94/ et RUSIN /95/. Ces auteurs admettent pour leur part que, lors des transferts singulet-triplet, deux excitons triplet peuvent "fusionner" pour donner un dimère fluorescent et qu'un état singulet peut subir une fission en deux états triplets qui ne donneront alors que des transitions non radiatives. Le champ magnétique agit sur ces processus ce

qui permet d'expliquer les variations de la fluorescence. Le mérite de cette interprétation est qu'elle a permis d'expliquer quantitativement un effet d'anisotropie observé sur l'intensité de l'action du champ magnétique sur la fluorescence (pour deux orientations du champ magnétique dans le plan $\vec{a}$, $\vec{b}$ des lames cristallines, le rapport $\Delta\phi/\phi$ est maximal /88/).

Quant à nous, n'ayant jusqu'à maintenant présenté qu'un modèle simplifié d'exciton de Wannier, il nous est impossible, dans ce cadre de fournir toute justification de tels effets puisque nous avons fait précisément abstraction de l'anisotropie. Il n'est cependant pas exclu que les effets d'anisotropie observés par POPE, puissent être interprétés par un modèle de Wannier plus proche de la réalité.

En conclusion, si l'effet d'un champ magnétique sur la fluorescence du naphtacène peut être expliqué par le modèle de Wannier, il peut tout aussi bien l'être par un autre modèle; on se trouve,en somme,ici, dans la même situation que BENARROCHE /22/ où l'utilisation de la théorie de Toyozawa (faite dans l'hypothèse d'excitons de Wannier) donnait les mêmes résultats qu'une autre théorie provenant de l'utilisation du modèle de Davidov, en ce qui concerne l'influence de la température sur la forme des raies d'absorption optique. Les deux cas limites de Wannier et de Davidov conduisent, ici, aux mêmes conséquences.

§§§

CONCLUSION

Par l'étude de quelques propriétés physiques de divers cristaux aromatiques, nous avons essayé de voir comment le modèle d'exciton de Wannier peut rendre compte des faits expérimentaux.

Ce modèle avait été proposé antérieurement pour expliquer la structure des spectres d'absorption optique des cristaux aromatiques excluant ainsi le modèle d'exciton de Frenkel-Davidov plus généralement utilisé.

Tout d'abord, nous avons constaté qu'il existe une relation entre les constantes de Wannier A et B des formules quasihydrogénoïdes :

$$\nu' = A - B/n^2$$

déduites des spectres optiques. Cette propriété commune semble bien provenir d'un même fait pour tous les cristaux : la nature de l'exciton qui, par la définition des constantes A et B ne peut être qu'un exciton de Wannier. Parmi les diverses conséquences qu'implique le modèle de Wannier, nous nous sommes attaché à vérifier quelques points.

C'est ainsi que nous avons essayé de déterminer les positions des bandes de conductivité dans quelques cristaux. Pour ce faire, nous avons repris des expériences de photoémission d'électrons et de trous de métaux dans les cristaux (ceci dans le cas de l'anthracène). Il nous est alors apparu que les métaux oxydables (alcalins et alcalino-terreux) ne pouvaient donner, dans les conditions où se font les expériences de photoémission, que des résultats contestables.

De l'étude critique de nos résultats ainsi que de ceux d'autres auteurs, il ressort que l'on n'obtient ainsi que des limites supérieures pour les gaps des cristaux; ceci provient essentiellement de la mauvaise connaissance des travaux d'extraction des métaux dans les conditions expérimentales où on les utilise. Cela nous a conduits à choisir un métal photoémissif (l'or) dont nous connaissions le travail d'extraction dans les conditions exactes où nous allions faire nos mesures. Pour l'anthracène, nous avons ainsi déterminé un gap E_G voisin de 3 eV.

D'autre part, par la mesure des énergies d'activation des photocourants dans des cristaux dopés, nous avons déterminé les gaps de ces cristaux.

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

- *pour l'anthracène* : $E_G \simeq 3$ *eV*
- *pour le phénanthrène* : $E_G \simeq 3,6$ *eV*
- *pour le 2-6 diméthylnaphtalène* : $E_G \simeq 3,8$ *eV.*

L'intérêt de ces déterminations est qu'elles confirment directement les positions des niveaux d'ionisation des excitons dans les cristaux (qui sont les bandes de conductivité), qui avaient été prévus par l'utilisation du modèle de Wannier à 3,1 , 3,5 et 3,8 eV respectivement pour l'anthracène, le phénanthrène et le 2-6 diméthylnaphtalène.

Les mesures dont nous venons de parler, nous permettent en outre d'émettre l'hypothèse qu'il existe dans les cristaux étudiés des bandes de conductivité au voisinage énergétique des premiers niveaux triplets moléculaires.

L'étude des énergies d'activation des photocourants dans les cristaux purs a montré que ces énergies d'activation sont liées aux constantes B de Wannier (i.e aux énergies de liaison des excitons). Une nouvelle propriété physique confirme la réalité des constantes B, jusqu'alors déterminées uniquement grâce aux spectres optiques.

D'autre part, alors que les niveaux excitoniques de faible nombre quantique principal n'apparaissent pas dans les spectres d'absorption optique, nous avons noté dans les courbes des réponses spectrales des photocourants, des pics aux endroits prévus par les formules quasihydrogénoïdes. La présence de ces mêmes niveaux a permis d'interpréter des phénomènes de polarisation et de dépolarisation électrique dans les cristaux (en appliquant aux excitons une théorie générale d'ionisation faite par Onsager pour les ions). Enfin, signalons que nous avons mis en évidence un effet magnétique nouveau sur l'intensité de la fluorescence du naphtacène; cet effet est aussi explicable par l'hypothèse des excitons de Wannier.

<u>En conclusion</u>, tout un ensemble de faits a pu être expliqué par l'utilisation du modèle d'exciton de Wannier; nous n'avons fait état que d'une représentation schématique de ce modèle, ce qui laisse penser qu'un modèle plus élaboré, (tenant compte en particulier des effets d'anisotropie cristalline), pourrait mieux encore décrire les propriétés des cristaux aromatiques tout en confirmant les vérifications déjà acquises.

ANNEXE

Etant donné le graphe de :

$$y = \frac{1}{A + Be^{-W/x}}$$

le problème est de déterminer à partir de ce graphe les divers paramètres A, B et surtout W.

La connaissance des limites de y pour $x \to \infty$ et $x \to 0$ donne les quantités 1/A+B et 1/A et par suite, A et B en unités arbitraires.

Pour déterminer W, nous cherchons une relation entre W et l'abscisse x_o du point d'inflexion (voir figure A), cette abscisse étant déterminable avec assez de précision sur la courbe.

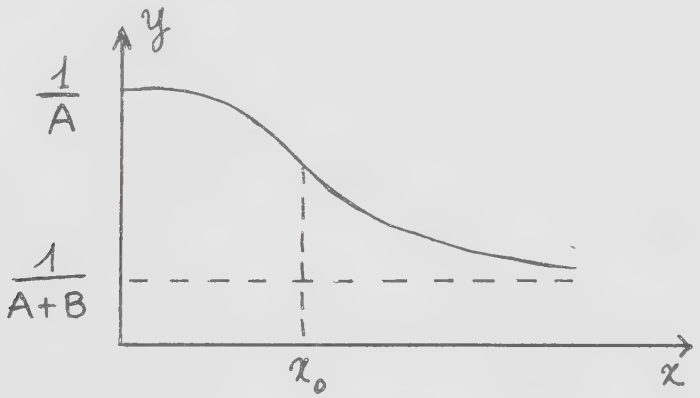


Figure A

Le point d'inflexion est déterminé par la relation $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$, soit ici :

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{\frac{BW}{x^2} \exp - \frac{W}{x}}{(A + B \exp - \frac{W}{x})^2}$$

d'où :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{(A + B \exp - \frac{W}{x})^4} \left[BW (A + B \exp - \frac{W}{x})^2 (2x \frac{\exp - \frac{W}{x}}{x^4} - \frac{W}{x^4} \exp - \frac{W}{x}) \right.$$

$$\left. + \frac{BW}{x^2} \exp - \frac{W}{x} \quad 2(A + B \exp - \frac{W}{x}) \quad \frac{BW}{x^2} \exp - \frac{W}{x} \right]$$

Soit :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 0 \Rightarrow \left(A + B \exp - \frac{W}{x}\right)(2x - W) = - 2BW \exp - \frac{W}{x}$$

Soit encore :

$$\frac{A}{B}(2x - W) = \exp - \frac{W}{x}(W - 2x - 2W)$$

$z = W/x_o$ est donc déterminé par l'équation transcendante :

$$\exp - \frac{W}{x} = \frac{A}{B}\left(\frac{W}{x} - 2\right)/\left(\frac{W}{x} + 2\right)$$

ou bien :

$$e^{-z} = \frac{A}{B}(z - 2 \,/\, z + 2) \quad \text{soit :} \quad z = -\left[\text{Log}\,\frac{A}{B} + \text{Log}\,\frac{z - 2}{z + 2}\right]$$

ou encore :

$$z = \text{Log}\,\frac{B}{A} + \text{Log}\,\frac{z + 2}{z - 2}$$

Le rapport $\frac{B}{A}$ est connu (expérimentalement $\frac{B}{A} = 4$). Nous résolvons graphiquement l'équation ci-dessus. Pour cela, nous traçons (fig.B) les graphes de :

$$v = \text{Log}\,\frac{z + 2}{z - 2} \qquad \text{et} \qquad w = z - \text{Log}\,\frac{B}{A}$$

(dans notre cas, $\text{Log}\,\frac{B}{A} = 2{,}3 \times 0{,}6 = 1{,}38$; $w = z - 1{,}38$).

L'intersection des courbes représentant v et w nous donne z_o qui est la solution cherchée.
Nous obtenons graphiquement :

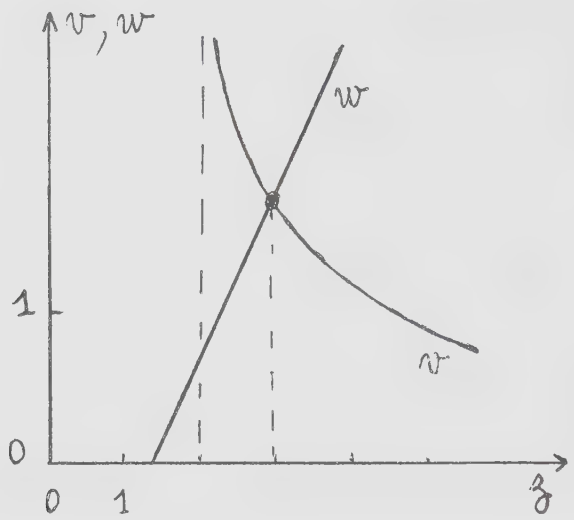
$$z_o \simeq 3$$

soit : $W = 3x_o$

On aura donc, en ce qui concerne la détermination de E_2 (voir page 68) :

$$E_2 = 3k\,T_o$$

Figure B



Expérimentalement, $T_o \simeq 320°K$, d'où en cm^{-1} :

$$E_2 \simeq 3 \times \frac{2}{3} \times 320 \simeq 640\ cm^{-1}$$

§§§

Vu et permis d'imprimer
Marseille, le 22 Décembre 1971

Le Président

F. BOREL

BIBLIOGRAPHIE

/1/ M. HAYASHI, K. KATSUKI, *J. Phys. Soc. of Japan, 5, (1950), 381*

/2/ M. HAYASHI, K. KATSUKI, *J. Phys. Soc. of Japan, 7, (1952), 599*

/3/ J. BARRIOL, S. NIKITINE, M. SIESKIND, *C.R.Acad.Sc., 242, (1956), 790*

/4/ P.W. BAUMEISTER, *Phys.Rev., 121, (1961), 359*

/5/ E.F. GROSS, A.A. KAPLIANSKI, *Soviet Phys.Sol.State, 2, (1960), 353*

/6/ S. NIKITINE, J. BURCKEL, J. BIELLMAN, R. REISS, *C.R.Acad.Sc., 251, (1960), 935*

/7/ G.H. WANNIER, *Phys.Rev., 52, (1937), 191*

/8/ R.S. KNOX, *" Theory of Excitons", Sol.State Physics, supplément n°5, Acad.Press. New-York, 1963*

/9/ P. PESTEIL, *Journal de Chimie Physique, (1961), 661*

/10/ A.S. DAVIDOV, *" Theory of Molecular Crystals ", Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1962*

/11/ R.S. KNOX, D.L. DEXTER, *" Excitons " - Interscience Tracts on Phys. and Astro., n°25, New-York, (1965)*

/12/ G. BALDINI, *Phys. Rev., 128, (1962), 1562*

/13/ R.S. KNOX, *Radiat. Res., 20, (1963), 77*

/14/ Mme L. PESTEIL, P. PESTEIL, *C.R.Acad.Sc., 263, (1966), 65*

/15/ M. BENARROCHE, *Thèse, Annales de Physique, 14è série, 2, (1967), p.27*

/16/ P. PESTEIL, J.P. DANOY, Mme L. PESTEIL, *C.R.Acad.Sc., 271, (1970), 146*

/17/ P. PESTEIL, Mme L. PESTEIL, *C.R.Acad.Sc.*, *263*, *(1966)*, *306*

/18/ P. PESTEIL, Mme L. PESTEIL, J.P. DANOY, *C.R.Acad.Sc.*, *268*, *(1969)*, *1774*

/19/ P. PESTEIL, Résultat non publié

/20/ Mme L. PESTEIL, J.P. DANOY, P. PESTEIL, *C.R.Acad.Sc.*, *270*, *(1970)*, *510*

/21/ J.M. DONNINI, F. ABETINO, *C.R.Acad.Sc.*, *270*, *(1970)*, *616*

/22/ M. BENARROCHE, C. HENIN, *J. de Chim. Phys.*, *65*, *n°9*, *(1968)*, *1599*

/23/ Y. TOYOZAWA, *Progr. Theor. Phys.*, *20*, *(1958)*, *53*

/24/ J.M. DONNINI, P. PESTEIL, *C.R.Acad.Sc.*, *270*, *(1970)*, *1242*

/25/ LANDOLT BORNSTEIN, *International Critical Tables*

/26/ R. ZIMMERMAN, *Phys.Stat.Sol.*, *37*, *(1970)*, *K 133*

/27/ L.E. LYONS, J.C. MACKIE, *J.Chem.Soc.*, *(1960)*, *5186*

/28/ J.M. DONNINI, J.P. DANOY, P. PESTEIL, *Rev.Phys.Appl.*, *1*, *(1966)*, *262*

/29/ W.E. BACKMANN, M.C. KLOETZEL, *J.Am.Chem.Soc.*, *60*, *(1938)*, *481*

/30/ P.W. BRIDGMAN, *Proc.Am.Acad.Sc.*, *60*, *(1905)*, *305*

/31/ J. SANTUCCI, *D.E.S., Faculté des Sciences de Marseille (1965)*

/32/ P. PRINGSHEIM, *"Fluorescence and Phosphorescence" Interscience, New-York, (1949)*

/33/ *"Physics and Chemistry of Sol.State", Vol.I, Interscience, New-York, (1960)*

/34/ N.B. HANNAY, *"Semiconductor" Reinhold Pub.Corporation, New-York, (1960)*

/35/ N. GEACINTOV, M. POPE, *J.Chem.Phys.*, 45, (1966), 3884

/36/ M. POPE, J. BURGOS, *Mol.Crystal* 1, (1966), 19

/37/ R.F. CHAIKEN, D.R. KEARNS, *J.Chem.Phys.*, 45, n°11, (1966), 3966

/38/ G. CASTRO, J.F. HORNIG, *J.Chem.Phys.*, 42, (1965), 1459

/39/ G. VAUBEL, H. BAESSLER, *Phys.Stat.Sol.*, 26, (1968), 599

/40/ Y.ISHIHARA, I. NAKADA, *J.of The Phys.Soc.of Japan*, 28, n°3, (1970), 667

/41/ Y.ISHIHARA, I. NAKADA, *J.of The Phys.Soc.of Japan*, 29, n°5, (1970), 1268

/42/ R. WILLIAMS, J. DRESNER, *J.Chem.Phys.*, 46, n°6, (1967), 2133

/43/ H. BAESSLER, N.RHIEL, G. VAUBEL, *Phys.Stat.Sol.*, 26, (1968), 607

/44/ G. VAUBEL, H. BAESSLER, *Phys.Letters*, 27A, n°6, (1968), 328

/45/ H. BAESSLER, G.VAUBEL, *Sol.Stat.Comm.*, 6, (1968), 97

/46/ H. BAESSLER, G.VAUBEL, *Sol.Stat.Comm.*, 6, (1968), 631

/47/ H. BAESSLER, N.RIEHL, G.VAUBEL, *Mol.Cryst.*, 9, (1969), 249

/48/ J.M. DONNINI, F. ABETINO, *C.R.Acad.Sc.*, 269, (1969), 34

/49/ J.M. DONNINI, F. ABETINO, *C.R.Acad.Sc.*, 272, (1971), 1310

/50/ C. KITTEL, *" Introduction to Sol.Stat.Physics" 2è Ed. John Wiley, New-York, (1956), p.351*

/51/ R.H. BUBE, *"Photoconductivity of Solids" John Wiley, New-York, (1960) p.111*

/52/ P. PESTEIL, J.P. DANOY, Mme L. PESTEIL, *C.R.Acad.Sc.*, 265, (1967), 502

/53/ L.E. LYONS, J.C. MACKIE, *Proc.Chem.Soc.,(1962),71*

/54/ L.E. LYONS, G.G. MORRIS, *J.Chem.Soc.,(1962), 5192*

/55/ *Handbook of Chemistry and Physics, 45è Ed. (1964)*

/56/ J.M. CAYWOOD, *Mol.Cryst.,12,(1970),1*

/57/ W. MEHL, *Sol.Stat.Comm.,6,(1968),549*

/58/ R. GARRON, *Thèse, Annales de Physique, 13è série, 10,(1965)*

/59/ L. GAUDART, Communication privée

/60/ B. PULLMANN, *"Les Théories Electroniques de la Chimie Organique", Masson Ed.,(1952)*

/61/ J.M. DONNINI, *J. of the Physical Soc.of Japan,Vol.32, n°2,(sous presse)*

/62/ J.M. DONNINI, F. ABETINO, *C.R.Acad.Sc.,272,(1971),433*

/63/ J. KOMMANDEUR, G. KORINEK, W.G. SCHNEIDER, *J.Chem.Phys.,35,(1957),998*

/64/ D.M. COMPTON, W.SCHNEIDER, T.C. WADINGTON, *J.Chem.Phys.,27,(1957),160*

/65/ B. ROSENBERG, *J.Chem.Phys., 29,(1958),1108*

/66/ G.M. DELACOTE, *J.Chem.Phys., 42,(1965),4315*

/67/ R.H. BATT, C.L. BRAUN, J.F. HORNIG, *J.Chem.Phys.,49,(1968),1967*

/68/ R.R. SHARMA, *Phys.Rev.,170,(1968),770*

/69/ R.K. WEHNER, *Sol. Stat. Comm.,7,(1969),457*

/70/ R.R. SHARMA, *Phys.Rev.,171,(1968),36*

/71/ J.R. HAYNES, *Phys. Rev. Letters, 17, 1966, 860*

/72/ A. BIVAS, R. LEVY, S. NIKITINE, J.B. GRUN, *J.de Phys.,31,(1970),227*

/73/ J. KOMMANDEUR, W.G. SCHNEIDER, *28,(1958),582*

/74/ J.M. DONNINI & F. ABETINO, *C.R.Acad.Sc.,268,(1969),185*

/75/ L. ONSAGER, *J. Chem. Phys.,2,(1934),599*

/76/ L. ONSAGER, *Phys.Rev.,54, (1938),554*

/77/ J.M. DONNINI, P. PESTEIL, *C.R.Acad.Sc.,268,(1969),82*

/78/ J.M. DONNINI, F. ABETINO, *C.R.Acad.Sc.,270,(1970),407*

/79/ W. MOORE, M. SILVER, *J.Chem.Phys.,33,(1960),1671*

/80/ J. KOMMANDEUR, W.G. SCHNEIDER, *28, (1958), 590*

/81/ F. GUTMAN, L.E. LYONS, *" Organic Semiconductors ", John Wiley, New-York, (1967)*

/82/ J.M. DONNINI, F. ABETINO, *C.R.Acad.Sc.,271,(1970),52*

/83/ P.J. REUCROFT, P.L. KRONICK, E.E. HILLMAN, *Mol.Crystals, 6,(1969),247*

/84/ A.A. KAZZAZ, A.B. ZAHLAN, *J.Chem.Phys., 43, (1968), 1242*

/85/ J.M. DONNINI, F. ABETINO, *C.R.Acad.Sc.,266,(1968),1618*

/86/ PRIKHOT'KO, SKOROBOGAT, *Optics and Spectro.,20,(1966),33*

/87/ E.L. FRANKEVITCH, *Zh. ETF PISM'A,6,n°3,(1967),533*

/88/ N. GEACINTOV, M. POPE, F. VOGEL, *Phys.Rev.Letters,22,(1969),593*

/89/ MOTT GURNEY, *Trans.Farad. Soc.*, 35,(1939),69

/90/ E.L. FRANKEVITCH, E.I. BALABANOV, *Sov.Phys.Sol.State*,8,(1966),682

/91/ V.W. HUGUES, S.MARDER, C.S. WU, *Phys. Rev.*,98,(1955),1840

/92/ E.L. FRANKEVITCH, *J.E.T.P.*, 23,(1966),814

/93/ VAN VLECK, *Phys. Rev.*,40,(1932),544

/94/ M. POPE, N.E. GEACINTOV, F. VOGEL, *Mol.Cryst.*,6,(1969),83

/95/ B.A. RUSIN, B.S. YAKOVLEV, E.L. FRANKEVITCH, *Optics and Spect.*28,(1970),50

§§§